

P.- 36.445

Case Nº F-1447 F

346104

**Memoria descriptiva**



para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de JAPAN EXLAN COMPANY LIMITED

entidad / de nacionalidad japonesa

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

por: "UN METODO PARA PRODUCIR UNA FIBRA ACRILICA COMPUES-  
TA" (Clase Internacional DOLF)

28.10.67.



Esta invención se refiere a un nuevo método de producir fibra acrílica compuesta o conjugada, y, más particularmente, a un nuevo método de producir una fibra acrílica compuesta que tiene un rizado en espiral tridimensional, por medio del hilado en estado húmedo de un polímero de acrilonitrilo o un copolímero de acrilonitrilo compuesto principalmente de acrilonitrilo, que comprende llevar a cabo dicho hilado de tal modo que, a lo largo de toda la longitud de la fibra, están dispuestos, en capas juxtapuestas, dos componentes poliméricos que muestran grados distintos de turgencia o hinchamiento en estado de gel, lavar con agua la fibra compuesta de gel hinchado resultante, estirar la citada fibra, relajar la fibra de gel hinchado cuyo contenido de agua con respecto al peso en seco de la fibra es de 40% o más (al que en adelante se denominará en la Memoria contenido de humedad) sin estar bajo tensión alguna en agua caliente o vapor de agua, a una temperatura de desde 60°C a 130°C, y finalmente secar la fibra, con lo que es producido dicho rizado en espiral tridimensional por la diferencia de contracción derivada de la diferencia en hinchamiento en estado de gel entre los dos componentes.

Se han propuesto varias técnicas para la producción de fibras compuestas que tienen rizos espirales similares a la lana dando una superior elasticidad similar a la lana y superior tacto a la fibra sintética, y la Patente de Sisson U.S. No 2439815 fue el primer intento.

Son ejemplos de esta técnica las expuestas en las Patentes U.S. Nos. 3038239, 3038236, 3038237 y 3039524. Las fibras compuestas obtenidas por esas técnicas se basan

30  
28.10.67.



invariablemente en el principio expuesto en la Patente de  
Sisson U.S. Nº 2439815, de que los dos componentes de po-  
limeros acrílicos de una fibra compuesta son de diferen-  
te contracción térmica (que en adelante se denominarán en  
5 la Memoria del tipo Sisson), o en el principio expuesto en  
la Patente U.S. de Breen Nos. 3038236, 3038237 y 3039524,  
de que el rizo se hace reversible en agua hilando conjun-  
tamente dos componentes de polimeros acrílicos que contie-  
nen grupos ionizables en concentraciones distintas (a los  
10 que se denominarán en adelante del tipo Breen), o tienen  
las características de ambos tipos, de Sisson y de Breen.

Estas fibras acrílicas compuestas son más pa-  
recidas a la lana en tacto que la fibra acrílica conven-  
cional del tipo de un sólo componente, pero tienen impor-  
15 tantes desventajas.

Así, la desventaja más saliente de importan-  
cia práctica es que esas fibras son seriamente deficien-  
tes en estabilidad dimensional en estado húmedo y calien-  
te. Aunque los cambios en longitud de la fibra del orden  
20 de 2 a 3 por ciento son sustancialmente despreciables en  
el caso de una fibra del tipo de un sólo componente, una  
diferencia similar de 2 a 3 por ciento en longitud entre  
los dos componentes de una fibra acrílica compuesta del  
tipo descrito, da como resultado una alteración significa-  
25 tiva en la proporción de rizado en espiral, como se puede  
deducir fácilmente de los principios responsables de la  
formación de rizos en espiral. Así pues, un cambio de es-  
ta importancia afecta considerablemente al tacto y a la  
estabilidad dimensional del producto hecho a partir de es-  
30 tas fibras compuestas.



En ambos tipos de fibras acrílicas compuestas, de Sisson y de Breen, el contenido de acrilonitrilo del componente muy contraíble, es decir el elemento interior del rizo en espiral, es inferior al del componente poco contraíble, es decir el elemento exterior de dicho rizo.

5 Con respecto a la fibra acrílica compuesta del tipo Sisson, que se basa en la diferencia en contracción térmica, el punto de transición vítrea del polímero acrílico que constituye el elemento interior del rizo en espiral es inferior al del polímero acrílico que constituye el elemento exterior del rizo en espiral, y, por consiguiente, la contracción térmica de dicho elemento interior es superior a la del elemento exterior citado. Este hecho significa necesariamente que, a temperaturas superiores al punto de

10 transición vítrea, el elemento interior del rizo en espiral tiene un módulo de Young inferior al del componente exterior del mismo rizo, y, si se aplica una fuerza de tracción a una fibra acrílica compuesta que tienen estos rizados en espiral, se induce lógicamente una deformación mayor en el elemento interior del rizo. Por lo tanto,

15 cuando una fibra acrílica compuesta del tipo Sisson es se cada, lavada, o sometida a otro tratamiento cuando está caliente y húmeda, se requiere el máximo grado de cuidado y experiencia, ya que el someter a la fibra a una ligera

20 tensión podría dar como resultado su desrizamiento y una pérdida grave del tacto y estabilidad dimensional de la fibra o de su producto.

25

Una fibra acrílica compuesto del tipo Breen se hincha en estado húmedo y caliente, y, a causa de la

30 diferencia en hinchamiento de los dos componentes no simi

28.10.67.

346104



lares, su rizo en espiral es estirado parcialmente y se pierde. Al secar la fibra se restablece el rizo en espiral, pero este restablecimiento del rizo varía en intensidad según la temperatura de secado y la tensión a que se somete la fibra, requiriendo así poner un especial cuidado y experiencia en la operación de secado. Además, los grupos ionizables responsables del desarrollo de la reversibilidad en agua del rizo en espiral pierden su disociabilidad por su combinación con colorantes catiónicos, retardadores catiónicos, o iones metálicos multivalentes en el procedimiento de teñido u otro cualquiera, y, por lo tanto, se pierde la naturaleza hidrofílica del polímero componente. Esto lleva consigo una menor reversibilidad en agua del rizo en espiral, de modo que se afecta considerablemente la reaparición del rizo en espiral por secado.

Además, en las fibras compuestas del tipo Sisson, así como en las del tipo Breen, la composición de polímero acrílico es diferente entre los dos componentes. Por lo tanto, lógicamente hay una diferencia entre las velocidades de teñido de los dos componentes. Por tanto, ha sido difícil obtener fibras acrílicas compuestas de alta uniformidad en su capacidad de ser teñidas. Además, para obtener estas fibras acrílicas compuestas por medio de un procedimiento de hilado en húmedo, es corriente producir las relajando las fibras después de llevar a cabo tratamientos de hilado mixto, lavado con agua, estirado y secado. Generalmente, sin embargo, en las fibras acrílicas sintéticas, al aumentar el contenido en acrilonitrilo aumenta la temperatura de transición vítrea, y por tanto se inhibe la movilidad térmica de las moléculas de polímero.

28.10.67.



5 Como resultado, en caso de ser elevado el contenido de acrilonitrilo de las fibras, en el tratamiento de relajación por calor se reduce el grado de contracción de las fibras hiladas, lavadas con agua, estiradas y después secadas una vez, y es difícil obtener un efecto suficiente de relajación. Así, por ejemplo, se reducirá notablemente el grado total de contracción en los tratamientos de secado y de relajación térmica, también llamada contracción debida al procedimiento. Por tanto, los rizos espirales tridimensionales que caracterizan a las fibras acrílicas compuestas no se desarrollan satisfactoriamente, y no se obtiene una resistencia del nudo, o alargamiento del nudo, satisfactorios. Además, si la temperatura del tratamiento de relajación se eleva para compensar estos defectos, se reduce notablemente la blancura de las fibras, aumenta mucho la velocidad de teñido, y en la operación de teñido se tendrá un teñido no uniforme.

10 En la Patente U.S. Nº 3084993 de Dawson se menciona un método de hacer fibras acrílicas compuestas a partir de un único polímero. En dicho método se obtienen fibras acrílicas compuestas que tienen rizos hilando en húmedo conjuntamente dos clases de disoluciones de hilado, de diferentes concentraciones de polímero, de un único polímero, estirando las fibras y secándolas después a una temperatura inferior a 100°C en un estado contraíble(a las que en adelante se denominarán de tipo Dawson). No obstante, las fibras acrílicas compuestas del tipo Dawson no son sometidas en absoluto a un tratamiento de relajación, que en general es un tratamiento importante para las fibras sintéticas, y por lo tanto son muy frágiles o de resisten

30  
28.10.67.



cia del nudo notablemente baja, y son tan fáciles de separarse en fibrillas sueltas que difícilmente pueden emplearse en la práctica como fibras para vestidos. Además, cuando se aplica un tratamiento de relajación por procedimientos conocidos tales como, por ejemplo, con agua caliente o vapor de agua, para obviar los defectos antes mencionados de las fibras acrílicas compuestas del tipo de Dawson, los rizos en espiral desaparecen prácticamente y se pierde la importancia característica de las fibras compuestas. Por lo tanto, las fibras acrílicas compuestas del tipo Dawson quedan con los rizos en espiral "aflojados" en la operación de teñido o similar, y por tanto difícilmente pueden ser empleadas en la práctica.

Un objeto fundamental de la presente invención es proporcionar una fibra acrílica compuesta perfeccionada que no tiene ninguna de las desventajas mencionadas anteriormente con relación a la fibra acrílica compuesta convencional.

Otro objeto es obtener una fibra que no sólo tiene una estabilidad dimensional y un rizado en espiral tridimensional satisfactorios, sino que también posee excelentes propiedades físicas, a partir de polímeros que contienen altos tantos por ciento de acrilonitrilo.

Otro objeto más de la invención es obtener una fibra acrílica compuesta que tiene una velocidad comparativamente baja de adsorción de tinte, y, por tanto, superior homogeneidad de teñido.

Otros objetos se deducirán claramente de la siguiente Memoria descriptiva, que está hecha parcialmente con referencia al dibujo anexo, que es un gráfico que muestra

30  
28.10.67.



tra un intervalo de temperatura y humedad en el que se realiza preferiblemente el secado de la fibra acrílica compuesta de la presente invención.

5 Con respecto a las propiedades térmicas de un polímero acrílico, su punto de transición vítrea aparente disminuye a medida que aumenta la proporción de un agente de hinchamiento o plastificante contenido en el polímero. En el hilado en húmedo de la fibra, el polímero fibroso extruído en un baño coagulante se obtiene en estado de fi  
10 bra gelificada hinchada con un agente coagulante, y, cuando esta fibra gelificada es estirada en estado caliente y húmedo, se obtiene una fibra gelificada estirada hinchada. Según su grado de hinchamiento irreversible, la fibra gelificada estirada muestra un comportamiento térmico varia  
15 ble. Así, se ha comprobado que cuando esta fibra de gel es tirada e hinchada es sometida a un tratamiento de relajación en estado húmedo y caliente, cuanto más alto es su grado de hinchamiento irreversible más se contrae la fibra, suponiendo que el tratamiento de relajación se lleva  
20 a cabo a una temperatura dada. La presente invención se basa en el descubrimiento anterior.

La presente invención se basa en el descubrimiento adicional de que cuando una fibra gelificada hinchada, preparada estirando una fibra acrílica compuesta es  
25 tirada en húmedo, no es secada preliminarmente, sino que es sometida directamente a tratamiento de relajación en es  
tado húmedo y caliente y en ausencia de tensión, su contracción varía según el grado de hinchamiento de los componentes que constituyen la fibra compuesta, y también que la disminución de volumen de la fibra que se observa al  
30  
28.10.67.



ser secada subsiguientemente varía según el grado de hinchamiento de la fibra gelificada original.

El hinchamiento de esta fibra gelificada hinchada es tan irreversible que, una vez secada la fibra, ya no vuelve más al estado hinchado inicial aun cuando es té en estado húmedo, y a este fenómeno se le denomina en la Memoria "hinchamiento irreversible". Como medida de es te hinchamiento irreversible, se emplea en la Memoria el concepto de "hinchamiento irreversible", que se expresa como sigue:

$$\text{Hinchamiento irreversible} = \frac{W_G}{W_D}$$

donde  $W_G$  es el peso de una fibra gelificada hinchada que ha sido estirada en caliente, y  $W_D$  representa el peso de la misma gelificada después de secarla.

Una fibra acrílica compuesta de esta invención consta de dos componentes poliméricos de acrilonitrilo, cuyo hinchamiento irreversible difiere entre sí en 0,05 - 3, siendo el elemento interior del rizo el que tiene un alto hinchamiento irreversible, es decir, siendo éste el componente de contracción superior. Si la diferencia en hinchamiento irreversible entre los dos componentes que constituyen la fibra acrílica compuesta es de menos de 0,05, se encontrarán dificultades para obtener un rizado en espiral plenamente desarrollado. Por el contrario, si la diferencia en hinchamiento irreversible entre los dos componentes se hace mayor, aumentará también la diferencia en contracción entre los dos componentes en grado tal que el número de rizos en espiral por longitud unitaria de fi bra será grande. No obstante, si la diferencia en hincha-

28.10.67.



miento irreversible entre los dos componentes excede de 3, el número de rizos en espiral aumentará excesivamente, y la fibra resultante será de capacidad de hilado y tacto más bien pobres.

5 Según la invención, pueden emplearse varios métodos para crear al menos una diferencia de 0,05% en hinchamiento irreversible entre los dos componentes o capas poliméricas que constituyen la fibra acrílica compuesta. Así, pueden emplearse los métodos I, II y III siguientes.

10 El dibujo adjunto muestra un gráfico, en el cual las ordenadas representan la temperatura del termómetro seco y las abscisas la temperatura del termómetro húmedo, ambas en °C.

#### METODO I

15 El módulo de Young inicial de una fibra acrílica a temperaturas superiores al punto de transición vítrea aumenta a medida que aumenta el contenido de acrilonitrilo del polímero. Por tanto, si se utilizan polímeros acrílicos que contienen diferentes proporciones de acrilonitrilo como los dos componentes de una fibra acrílica compuesta, y se hace que el hinchamiento irreversible del componente de mayor contenido de acrilonitrilo sea mayor en al menos 0,05 que el hinchamiento irreversible del componente de inferior contenido de acrilonitrilo, se obtiene una fibra acrílica compuesta que consta de un componente muy contraíble, es decir el componente de superior contenido de acrilonitrilo, y un componente poco contraíble, o sea el componente de inferior contenido de acrilonitrilo, en la que el módulo de Young inicial del componente muy contraíble que constituye el elemento interior del rizo en

30  
28.10.67.



5        espiral, a temperaturas superiores al punto de transición  
vítrea, es superior al módulo comparable del elemento ex-  
terior del mismo rizo. Para asegurarse de que, a tempera-  
turas superiores al punto de transición vítrea, el módulo  
de Young del componente muy contraible que constituye el  
10        elemento interior del rizo en espiral es superior al módu-  
lo de Young inicial del componente poco contraible que  
constituye el elemento exterior de dicho rizo, o al menos  
igual, el contenido de acrilonitrilo del polímero que se  
utiliza como componente muy contraible ha de ser superior,  
al menos en un 0,5 por ciento, al del polímero que ha de  
utilizarse como componente poco contraible. Aunque el mó-  
dulo inicial de Young del componente interior del rizo es  
15        piral, a temperaturas superiores al punto de transición  
vítrea, se hace mayor a medida que el contenido de acri-  
lonitrilo del componente muy contraible aumenta con respec-  
to al contenido de acrilonitrilo del componente poco con-  
traible, la diferencia entre el hinchamiento irreversible  
de ambos componentes se hace mayor de 3 cuando la diferen-  
20        cia en el contenido de acrilonitrilo de los mismos supera  
el 10 por ciento en peso, de modo que se producirá un nú-  
mero considerablemente grande de rizados espirales extrema-  
damente finos, con el resultado de que la fibra tiene de-  
ficiente tacto y capacidad de hilado.

25                    El hinchamiento irreversible de un polímero  
acrílico que contiene 88 por ciento o más en peso de acri-  
lonitrilo aumenta a medida que aumenta el contenido de  
acrilonitrilo del polímero, pero para asegurar que la di-  
ferencia en hinchamiento irreversible, debida exclusiva-  
mente a la diferencia en contenido de acrilonitrilo entre  
30

28.10.67.



los dos componentes, es de 0,05 o más, es necesario que la diferencia entre el contenido de acrilonitrilo de los dos componentes sea de 2 por ciento en peso, o más. Como se ha explicado anteriormente, para desarrollar satisfactoriamente un rizo en espiral en la fibra compuesta, ha de haber una diferencia de 2 por ciento o más en el contenido de acrilonitrilo, para dar una diferencia de 0,05 o más en hinchamiento irreversible entre los dos componentes. No obstante, si es imposible conseguir una diferencia suficiente entre el hinchamiento irreversible de los dos componentes debida exclusivamente a la diferencia en el contenido de acrilonitrilo, la diferencia puede completarse si, como medio auxiliar, la concentración de grupos fuertemente ácidos en el polímero componente muy contraíble es superior, en 30 miliequivalentes o menos por 10<sup>3</sup> gramos de polímero, que la concentración de grupos fuertemente ácidos en el polímero componente poco contraíble, o, alternativamente, si la concentración de grupos hidrófilos en el polímero acrílico muy contraíble es superior, en un 10 por ciento o menos en peso, a la concentración de estos grupos en el polímero acrílico poco contraíble. Sin embargo, si la diferencia entre la concentración de los grupos fuertemente ácidos o grupos hidrófilos de los dos componentes sobrepasa el intervalo antes mencionado, el resultado son los indeseables efectos de que la diferencia entre el hinchamiento irreversible de los dos componentes es indebidamente grande, y también de que el rizo se hace reversible en agua.

Como forma auxiliar de hacer de modo más efectivo que el hinchamiento irreversible del componente muy

30  
28.10.67.



5        contraíble sea mayor que el hinchamiento irreversible  
del componente poco contraíble, se puede preparar una di-  
solución de hilado del componente muy contraíble, en una  
concentración inferior en un 0,3 a 5 por ciento a la con-  
centración de la disolución correspondiente del componen-  
te poco contraíble. No es de esperar ningún efecto prove-  
choso cuando la diferencia entre las concentraciones de  
las dos disoluciones de hilado es de menos de 0,3 por cien-  
to, mientras que una diferencia de más de 5 por ciento es  
10        indeseable, porque da lugar a una diferencia excesivamen-  
te grande en el hinchamiento irreversible.

15        También se puede aumentar la diferencia en  
hinchamiento irreversible haciendo que el peso molecular  
del polímero de elevada contracción sea inferior al del  
polímero de baja contracción.

20        También se puede crear la diferencia deseada  
en el grado de hinchamiento irreversible entre los compo-  
nentes poliméricos haciendo diferente el contenido en co-  
monómero (por ej. cloruro de vinilideno, cianuro de vini-  
lideno, etc.) en estos componentes poliméricos.

Lógicamente, para obtener el resultado desea-  
do pueden combinarse dos cualesquiera, o más, de las medi-  
das explicadas anteriormente.

25        También es posible hacer que el contenido de  
grupos fuertemente ácidos del componente polimérico de ba-  
ja contracción (es decir el polímero que constituiría el  
elemento exterior del rizo de la fibra acrílica compuesta  
rizada y enrollada) sea superior al del otro polímero, o  
de alta contracción. De esta forma, la capacidad de teñido  
del elemento exterior del rizo enrollado se hace superior

30  
28.10.67.



a la del elemento interior. No obstante, en este caso, hay tendencia a disminuir la diferencia entre la contracción de los componentes de alta y baja contracción debida a los grupos fuertemente ácidos. Para obviar esta tendencia, se recomienda aumentar la diferencia en el contenido de acrilonitrilo de los dos polímeros componentes, o disminuir la concentración de polímero en la disolución de hilado del componente de alta contracción con respecto a la de la disolución de hilado del componente de baja contracción, según la diferencia en el contenido de grupos fuertemente ácidos entre los componentes de alta y baja contracción.

#### METODO II

Se prepara una fibra acrílica compuesta de modo que conste de dos componentes de polímeros acrílicos, que se diferencian entre sí en un 0,5 por ciento o menos en el contenido de acrilonitrilo, y que difieren uno de otro, en hinchamiento irreversible, en al menos 0,05, siendo el componente interior del rizo de la fibra rizada resultante el componente que tiene un grado elevado de hinchamiento irreversible, o sea, el componente de alta contracción.

Para asegurarse de que, en una fibra compuesta hecha de dos componentes que se diferencian en contenido de acrilonitrilo en un 0,5 por ciento o menos, la diferencia entre el hinchamiento irreversible de los dos componentes citados es de al menos 0,05, o mayor, pueden emplearse los medios siguientes:

(A) Se hace que la concentración de grupos fuerte

30  
28.10.67.



mente ácidos en un polímero acrílico que ha de ser utilizado como componente de alta contracción sea mayor que la concentración comparable en otro polímero que va a utilizarse como componente de baja contracción en 10 a 30 miliequivalentes por  $10^3$  gramos de polímero. Cuando la diferencia en la concentración de grupos fuertemente ácidos entre los dos componentes es de menos de 10 miliequivalentes por  $10^3$  gramos de polímero, la diferencia en hinchamiento irreversible entre dichos componentes no puede llegar a 0,05, con el resultado de que no puede conseguirse un desarrollo adecuado del rizado en espiral deseado. Por otro lado, cuando la diferencia entre la concentración de grupos fuertemente ácidos de los dos componentes excede de 30 miliequivalentes por  $10^3$  gramos de polímero, la diferencia en hinchamiento irreversible será excesivamente grande, de modo que el rizado se hace reversible en agua.

(B) Se hace que el contenido de grupos hidrófilos neutros y débilmente ácidos en un polímero que ha de utilizarse como componente de alta contracción sea superior, en un 3 a 10 por ciento en peso, al contenido en otro polímero que ha de utilizarse como componente de baja contracción. Cuando la diferencia entre el contenido de dichos grupos hidrófilos de los dos componentes es de menos de 3 por ciento en peso, la diferencia en hinchamiento irreversible de los dos componentes no llega a 0,05, con el resultado de que no es de esperar un desarrollo adecuado de los rizos en espiral. Si la diferencia en el contenido de estos grupos hidrófilos excede del 10 por ciento en peso, no sólo se crea una diferencia desusadamente grande entre los grados de hinchamiento irreversible de los

30  
28.10.67.

346104



dos componentes, sino que los rizos se hacen reversibles en el agua. Así pues, se obtienen resultados no deseables.

(C) Se hace que la concentración de polímero acrílico en la disolución de hilado que ha de usarse como com  
5 ponente de alta contracción sea inferior a la de la disolución de hilado que ha de utilizarse como componente de baja contracción en un 0,3 a 5 por ciento en peso. Si la diferencia entre la concentración de polímero de los dos componentes es de menos de 0,3%, no se obtendría ningún  
10 efecto apreciable, mientras que si la diferencia excede del 5 por ciento, la diferencia en hinchamiento irreversi  
ble se hará excesivamente alta.

(D) Utilizando polímeros acrílicos que tienen com  
15 posiciones similares en cuanto a los dos componentes de la fibra, se hace que el peso molecular del polímero que ha de usarse como componente de alta contracción sea de una viscosidad inferior a la del polímero que va a usarse como componente de baja contracción en al menos 0,1, en  
20 términos de viscosidad intrínseca,  $[\eta]$ , medida en dime  
tilformamida a 30°C. No se observa ningún efecto apreciable cuando la diferencia en viscosidad intrínseca  $[\eta]$   
entre los dos componentes es de menos de 0,1, mientras que una diferencia desusadamente alta en  $[\eta]$  entre los  
25 componentes da lugar a una diferencia indeseablemente gran  
de en hinchamiento irreversible, y, al mismo tiempo, aumen  
ta la diferencia en la velocidad de teñido en un grado que da como resultado un teñido no uniforme.

(E) Entre otros, existe un método que da una diferencia en el contenido de comonomero (por ej. cloruro de  
30 vinilideno, cianuro de vinilideno, etc.) entre los dos po-

28.10.67.

346 104





miento irreversible entre las dos capas no llegará a 0,05, y será deficiente el desarrollo de rizos en espiral. Si excede de 5%, la diferencia en hinchamiento irreversible de las dos capas se hará excesivamente grande, y el resultado no es deseable.

Para introducir grupos fuertemente ácidos en un polímero acrílico, pueden emplearse los métodos más corrientes de dejar que los grupos sulfónicos formados por descomposición de un catalizador durante la reacción de polimerización lleguen a los grupos terminales del polímero, o el de introducir grupos sulfónicos explícitamente en el copolímero. Así, pueden ser copolimerizados con acrilonitrilo, un monómero o monómeros que contienen grupos sulfónicos, por ej. ácidos alquénil aromático-sulfónicos, ácido para-estirenosulfónico, ácido vinil sulfónico, ácido alilsulfónico o metalilsulfónico, así como sus sales. Para introducir grupos hidrófilos en un polímero acrílico, puede ser copolimerizado acrilonitrilo con alcoholes, por ej. alcohol alílico, alcohol metálico, etc., acrilato de betahidroxietilo, acrilato de beta-hidroxipropilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico y otros ácidos carboxílicos no saturados, las sales de metales alcalinos o de amonio de estos ácidos, acrilamida, metacrilamida y otros monómeros que contienen grupos hidrófilos y son copolimerizables con acrilonitrilo.

A continuación se describirá con detalle el método de fabricación de la fibra acrílica compuesta de la presente invención.

Los polímeros de acrilonitrilo mencionados anteriormente en la Memoria incluyen tanto los homopolímeros

30  
28.10.67.



como copolímeros de acrilonitrilo, siendo estos últimos  
copolímeros de al menos 80 por ciento de acrilonitrilo  
con uno o más compuestos monoméricos copolimerizables con  
acrilonitrilo, independientemente de la manera de produ-  
5 cir estos polímeros y copolímeros. "El o los compuestos  
monoméricos copolimerizables con acrilonitrilo" menciona-  
dos antes pueden ser seleccionados del grupo que consta  
de, por ejemplo, los monómeros indicados antes en la Memo-  
ria específicamente, así como acrilato de metilo acrilato  
10 de etilo, acrilato de butilo, acrilato de octilo, acrla-  
to de metoxietilo, acrilato de fenilo, acrilato de ciclo-  
hexilo y acrilato de dimetilaminoetilo; los ésteres co-  
rrespondientes de metacrilato; los productos sustituidos  
por alcoholo o nitrógeno de acrilamida y de metacrilamida;  
15 las cetonas no saturadas tales como la metilvinil cetona,  
fenilvinil cetona, metilisopropenil cetona, etc; los car-  
boxilatos de vinilo, tales como el formiato de vinilo,  
acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vini-  
lo, benzoato de vinilo, etc; los ésteres de ácidos etile-  
20 no-alfa-betacarboxílicos, tales como el ácido fumárico,  
ácido citracónico, ácido metacónico, ácido animaico, etc;  
N-alcohilmaleinimida; N-vinilcarbazol; N-vinilsuccinimida;  
N-vinilnaftalimida; viniléter; N-metilolacrilamida;vinil  
piridinas, tales como la 2-vinil piridina, 4-vinil piridi-  
25 na, 2-metil 5-vinil piridina, etc; estireno y sus produc-  
tos de alcoholación; cloruro de vinilo, cloruro de vinili-  
deno, cianuro de vinilideno y similares.

La fibra acrílica compuesto de la presente in-  
vención se obtiene solamente por el método denominado de  
30 hilado en húmedo, y los disolventes que se utilizan en la  
28.10.67.



preparación de disoluciones de hilado pueden ser seleccionados entre los disolventes de hilado en húmedo convencionales para polímeros acrílicos, tales como disoluciones acuosas concentradas compuestas predominantemente de sales inorgánicas tales como los tiocianatos de metales alcalinos, por ej. tiocianato de litio, tiocianato de potasio, tiocianato de sodio, etc.; tiocianato de amonio, cloruro de cinc, percloratos, etc; disoluciones acuosas concentradas de ácidos inorgánicos, tales como ácido sulfúrico, ácido nítrico, etc., y varios disolventes orgánicos tales como dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido y similares.

En la preparación de disoluciones de hilado, es esencial seleccionar los polímeros acrílicos y/o las concentraciones de polímero en las disoluciones de hilado de tal modo que la diferencia en hinchamiento irreversible de los dos componentes de la fibra resultantes sea de 0,05 a 3. La concentración del polímero acrílico en una disolución de hilado ha de variar según el disolvente particular, pero, en líneas generales, es recomendable seleccionarla de tal modo que la viscosidad de la disolución de hilado a 30°C se encuentre entre 5 y 50 poises. La disolución de hilado puede ser la obtenida directamente a partir de un procedimiento de polimerización en disolución. También en este caso son válidos los mismos requerimientos que anteriormente. Las dos diferentes disoluciones de hilado son, respectivamente, desaireadas y filtradas de la forma convencional, antes de ser introducidas a las hileras de la fibra compuesta.

30  
28.10.67.

Las disoluciones de hilado antes mencionadas



son extruídas en un baño coagulante, a través de un dispositivo de hilado, tal como el que se expone en la Patente U.S. Nº 3182106 o en la Patente Británica Nº 1030005, o en cualquier otro equipo conocido para el hilado de fibras compuestas.

5

Como el baño coagulante citado puede emplearse agua o una disolución acuosa diluída del mismo disolvente que el utilizado en la preparación de dichos "jarabes" o disoluciones de hilado, así como cualquiera conocido en la técnica.

10

La fibra compuesta gelificada hinchada que sale del baño coagulante es lavada con agua, y después es estirada de 3 a 20 veces su longitud inicial, con lo que la fibra adquiere el grado práctico de resistencia y alargamiento. El estirado puede ser llevado a cabo en una operación, pero aprovechando la estirabilidad en frío de la fibra no estirada, es posible estirar la fibra de 1,1 a 4 veces en el baño de lavado con agua a temperatura ambiente, y después, estirlarla en caliente de modo que la relación de estirado total sea de 3 a 20 veces la longitud inicial. También es posible llevar a cabo un estirado en caliente de la fibra en varias operaciones. El estirado en caliente puede realizarse también en vapor de agua a 100-140°C.

15

20

25

La fibra compuesta gelificada e hinchada, estirada como se ha explicado anteriormente, es relajada tratándola, sin tensión alguna, con agua caliente o vapor de agua, con lo que la fibra es homogeneizada y se aumentan su resistencia y alargamiento del nudo. Por medio del tratamiento anterior, se desarrolla parte del rizo espiral

30  
28.10.67.



latente, debido a la diferencia de contracción que se deriva de la diferencia en el hinchamiento irreversible mencionada antes. La fibra compuesta gelificada e hinchada, estirada y orientada, antes de ser sometida al tratamiento subsiguiente en caliente y en estado húmedo, ha de tener un contenido de humedad (que se denominará % de contenido de humedad) de 40 por ciento o más, con respecto al peso en seco de la fibra. Si el tanto por ciento de contenido de humedad de la fibra compuesta gelificada, hinchada y orientada es de menos del 40 por ciento, se reduce su plasticidad debida al agua, y, por consiguiente, aumenta su temperatura de transición vítrea aparente. Como resultado, no puede conseguirse en el grado deseado el efecto de dicho tratamiento de relajación en estado húmedo y caliente. Además, el rizo espiral latente no puede formarse plenamente en el secado subsiguiente, por aplastamiento o densificación. La fibra compuesta gelificada e hinchada de 40% o más de contenido de humedad, tal como se hace referencia en la presente Memoria descriptiva, es una fibra compuesta gelificada e hinchada que aún no ha sido secada. El tratamiento de relajación en estado húmedo y caliente antes mencionado se lleva a cabo en agua caliente o en vapor de agua. La temperatura de tratamiento puede variar entre 60°C y 130°C. Para obtener resultados satisfactorios con el tratamiento de relajación en estado húmedo y caliente, y para conseguir un desarrollo efectivo del rizo en espiral, es suficiente llevar a cabo el tratamiento de relajación durante 5 a 20 minutos. Si la temperatura de tratamiento es inferior a 60°C, es imposible relajar suficientemente la fibra, es decir dejar que el rizo en espiral se

30  
28.10.67.



forme suficientemente. Como resultado, es imposible obtener una fibra con rizo en espiral satisfactorio y excelentes propiedades de resistencia y alargamiento del nudo. Por otro lado, si la temperatura excede de 130°C, tiene lugar una coloración de la fibra compuesta gelificada e hinchada, con lo que la fibra final adquiere un tono amarillo. La velocidad de absorción de tinte de la fibra depende de la temperatura a la que se lleva a cabo el tratamiento en estado húmedo y caliente, y por lo tanto, aumentando excesivamente la temperatura de dicho tratamiento en húmedo y caliente, el resultado es un notable aumento en velocidad de teñido, que conduce a un teñido no uniforme.

La fibra gelificada e hinchada que ha sido relajada en una atmósfera caliente y húmeda para desarrollar su rizado en espiral, es secada después, sin ninguna tensión, de la forma convencional, preferiblemente dentro del intervalo de temperatura-humedad controladas determinado por H, I, J y K en el dibujo anexo, en el que los puntos H, I, J y K se definen como sigue:

	Temperatura del bulbo seco (termómetro seco) °C	Temperatura del termómetro húmedo (°C)
H	135	65
I	90	65
J	90	85
K	135	90

Por medio del anterior secado, la fibra llega a tener su rizado en espiral latente completamente desarrollado, y, al mismo tiempo, es densificada a causa de la diferencia de contracción derivada de la diferencia en hinchamiento irreversible entre los dos componentes.

30  
28.10.67.

346 104



La fibra acrílica compuesta que ha sido densi-  
ficada, y cuyo rizo espiral ha sido completamente desarro-  
llado a causa de la diferencia de contracción derivada de  
la citada diferencia en hinchamiento irreversible, al ser  
5 tratada por calor una segunda vez es, además, estabiliza-  
da estructuralmente, con lo que se aumenta más el módulo  
de Young inicial a temperaturas superiores al punto de  
transición vítrea. El segundo tratamiento por calor men-  
cionado anteriormente puede ser llevado a cabo de la for-  
10 ma convencional, bien en estado seco y caliente, o en es-  
tado húmedo y caliente. Por tanto, el tratamiento ante-  
rior puede ser efectuado, por ejemplo, en estado relajado  
por medios calientes y húmedos, tales como agua caliente,  
vapor de agua, etc., líquidos calientes, tales como glice-  
15 rina, aire caliente o calor por radiación, y similares, a  
80°C a 130°C. En este tratamiento por calor, la fibra acrí-  
lica compuesta de esta invención no se contrae sustancial-  
mente y, por lo tanto, el número de rizos en espiral, así  
como el grado de rizado, permanece sustancialmente inalte-  
20 rado.

La fibra acrílica compuesta de esta invención,  
contrariamente a la fibra fabricada por aplicación del  
principio de Sisson a la fibra acrílica compuesta, tiene  
su rizo espiral desarrollado por la diferencia en hincha-  
25 miento irreversible entre los dos componentes que consti-  
tuyen la fibra compuesta. Por lo tanto, no es aumentado el  
número de rizos por un teñido a alta temperatura, y, por  
consiguiente, no es reducido el diámetro de los rizos en  
espiral. Así pues, se mantiene el volumen y el consiguien-  
30 te tacto "de lana" de la fibra compuesta.

28.10.67.

346 104



En la fibra acrílica compuesta convencional, el componente de inferior contenido de acrilonitrilo y que tiene una mayor contracción térmica constituye el elemento interior del rizo en espiral, con el resultado de que, cuando la fibra es calentada, como en el caso del teñido a altas temperaturas, el elemento interior del rizo en espiral sufre una mayor contracción térmica que el elemento exterior del rizo. Esto da como resultado un mayor número de rizos y una reducción del diámetro de cada rizo. Es decir, el rizo individual se hace de tamaño considerablemente pequeño. El principal factor responsable del volumen de un producto textil es el diámetro del rizo espiral. El diámetro del rizo en espiral de lana es comparativamente grande, y es el principal responsable del tacto agradable característico de la lana. Por lo tanto, la fibra acrílica sintética convencional en la que un polímero de alta contracción térmica constituye el elemento interior, sufre una reducción en el diámetro del rizo cuando es sometido a un teñido u otro tratamiento a alta temperatura. El resultado es que la superficie del producto tiene un tacto áspero, y, en algunos casos, adquiere un tacto parecido al fieltro. La fibra acrílica compuesta de esta invención está completamente desprovista de estas desventajas.

La fibra acrílica compuesta de esta invención obtenida haciendo diferente el hinchamiento irreversible de los dos componentes, de acuerdo con los métodos de esta invención, específicamente el METODO I ó el METODO III antes mencionados en la Memoria, tiene estabilidad dimensional por su carencia de pérdida parcial del rizo espiral al

30  
28.10.67.

346 104



ser teñida o lavada, como ocurriría con las fibras acrílicas compuestas convencionales, derivándose dicha carencia del hecho de que el módulo de Young inicial del componente más contraíble, que constituye el elemento interior del rizo espiral, a temperaturas superiores al punto de transición vítrea es igual, o superior, al módulo de Young inicial del componente menos contraíble que constituye el elemento exterior de dicho rizo a la misma temperatura que anteriormente, con el resultado de que el tacto o sensación del producto final no es sustancialmente afectado por el tratamiento térmico en estado húmedo, además de la ventaja de que los componentes de polímeros acrílicos no similares que tienen distintas características de contracción permanecen inseparables permanentemente, es decir, no hay división de la fibra en sus componentes.

Además, las fibras acrílicas auto-rizadas según la presente invención no tienen ninguno de los defectos causados por tener la reversibilidad en agua de los rizos espirales que se observa en las fibras acrílicas compuestas del tipo Breen, descritos anteriormente. Así, el rizo espiral desarrollado en virtud de la diferencia en hinchamiento irreversible, una vez secado, no puede volver a su estado hinchado inicial aunque se deje permanecer en una atmósfera húmeda, y como no hay diferencia sustancial en el contenido de grupos ionizables o hidrófilos de los dos componentes, cuando se emplean el METODO I o el METODO II mencionados anteriormente su reversibilidad en agua es extremadamente pequeña. Además, según el METODO III, el contenido de grupos ionizables y grupos hi

30  
28.10.67.



drófilos es igual en los dos componentes, de modo que no se observa reversibilidad alguna en agua del rizo. Por lo tanto, en cualquier caso, el rizo en espiral se conserva extremadamente estable aún en estado húmedo.

5                    Además, según la presente invención, cuando la fibra gelificada hinchada y estirada no es secada, sino directamente relajada en estado húmedo y caliente y sin ninguna tensión, puede encontrarse un efecto de contracción suficiente, aunque la temperatura de tratamiento sea  
10                    tan baja como 60°C aproximadamente. Este fenómeno se explica por el hecho de que, a medida que la fibra gelifica da hinchada es plastificada por una proporción relativamente grande de un agente de hinchamiento, por ej. agua, su punto de transición vítrea aparente es disminuído apreciablemente. Por lo tanto, aun con polímeros acrílicos ricos en acrilonitrilo y con homopolímeros de acrilonitrilo, que hasta hora han sido considerados no adaptables a las técnicas convencionales, se hace posible ahora, por medio de la invención, producir fibras acrílicas compuestas con  
15                    excelentes propiedades físicas y superiores rizos en espiral. Además, la velocidad de absorción de tinte de la fibra acrílica sintética depende de la temperatura a que se lleva a cabo un tratamiento de relajación. Por lo tanto, como el tratamiento de relajación de esta invención puede  
20                    efectuarse a una temperatura relativamente baja, se disminuye la velocidad de absorción de tinte de la fibra, con el resultado de que con el método de esta invención puede producirse una fibra acrílica compuesta de capacidad de coloración muy uniforme.

30                    Con respecto a la distribución del tinte entre  
28.10.67.



los dos componentes de una fibra acrílica compuesta, el elemento interior del rizo en espiral de la fibra compuesta convencional del tipo Sisson o Breen tiene mayor afinidad para los tintes que el elemento exterior del rizo.

5 Contrariamente, la película acrílica compuesta de esta invención, preparada según el principio del METODO I, muestra un comportamiento opuesto en el teñido. Así, el componente polimérico que constituye el elemento exterior del rizo espiral es más receptivo para los colorantes o

10 tintes que el componente polimérico que constituye el elemento interior del rizo. Cuando hay números sustancialmente iguales de "puntos teñibles" en dos substratos, las velocidades de difusión de un colorante dependen de la compacidad física de los dos substratos. Así, pues, el substrato que contiene una mayor proporción de acrilonitrilo

15 es de superior compacidad que el substrato que contiene menos acrilonitrilo, y, por tanto, es menos receptivo para un tinte que éste último. El colorante utilizable incluye los tintes catiónicos y de dispersión, así como otros

20 colorantes que pueden ser aplicados en general a fibras acrílicas sintéticas, ya que el elemento exterior del rizo espiral de la fibra de esta invención tiene una mayor afinidad para los colorantes, es posible obtener un producto de tono brillante e intenso, empleando este elemento

25 exterior como componente de substrato colorante. Por otro lado, el elemento interior del rizo en espiral, que muestra un módulo de Young superior en agua caliente, actúa como componente sustentador, que evita el alargamiento del rizo oponiéndose a la fuerza exterior que proviene del flujo turbulento de la disolución de teñido.

30

28.10.67.



La fibra acrílica compuesta preparada por el METODO III de esta invención es uniforme en toda su masa en la clase de polímero empleado, y por tanto puede ser teñida uniformemente como fibra de un sólo componente.

5 La invención será explicada de modo más concreto por medio de los ejemplos siguientes, en los que todas las partes son en peso. El peso molecular del polímero fue calculado midiendo la viscosidad intrínseca  $[\eta]$  del mismo en dimetilformamida a 30°C, y fue expresado en  $[\eta]$ .

10 La frecuencia fundamental de rizado  $[C_f]$  es una característica que es proporcional a la diferencia en las longitudes de los dos componentes, y es un valor calculado a partir del índice de rizado y de la frecuencia de rizado por medio de la ecuación (1), y es el número de rizados por 25 milímetros de la fibra, relajada en agua hirviendo.

$$[C_f] = \text{Frecuencia de rizado} \left( 1 - \frac{\text{Índice de rizado}}{100} \right) \quad (1)$$

20 Frecuencia de rizado --- Se contó el número de rizados por 25 mm. de la muestra bajo la carga inicial (2 mg. por denier). El ensayo se repitió 20 veces y se tomó el valor medio.

25 Índice de rizado --- Se midieron, respectivamente, la longitud (a) de la muestra bajo la carga inicial (2 mg. por denier) y la longitud (b) de la misma muestra 30 segundos después de ser cargada con 50 mg. por denier.



El índice de rizado fue calculado por medio de la fórmula siguiente:

$$\text{Índice de rizado} = \frac{b-a}{b} \times 100$$

5 El diámetro del rizo ( $C_d^{cal}$ ) fue calculado a partir de  $C_f$  y el índice de rizado por medio de la ecuación (2) que muestra la geometría de una forma en espiral ideal.

$$10 \quad C_d^{cal} = \frac{25 \sqrt{C_i (2 - C_i)}}{2 C_f} \quad (2)$$

en la que

$$15 \quad C_i = \frac{\text{Índice de rizado}}{100} \quad (3)$$

$C_d^{cal}$  representa la anchura de la espiral, y de acuerdo con una medida real de la anchura de los rizos en espiral de las fibras compuestas de la presente invención, todas las anchuras muestran el grado de 80% de  $C_d^{cal}$ , y esto significa una correlación excelente. Es decir, el diámetro del rizo espiral medido realmente ( $C_d^{obs}$ ) viene dado por la relación de la ecuación (4), y a medida que el valor de  $C_d^{cal}$  se hace mayor, la fibra muestra un mejor volumen y un mejor tacto parecido a la lana.

$$25 \quad C_d^{obs} = 0,8 C_d^{cal} \quad (4)$$

La recuperación elástica del rizo fue medida por el método normalizado siguiente. Sin embargo, como los productos fibrosos son sometidos tan frecuentemente a

30  
28.10.67.



cargas en condiciones más duras que las de dicho método de medida, la muestra fue sometida a una carga de 300 mg. por denier durante 2 minutos, para determinar el alargamiento del rizo, y después se dejó cargada con 2 mg. por denier sin quitar la carga total.

5      Recuperación elástica del rizo : Fue medida la longitud (a) de la muestra bajo la carga inicial de 2 mg. por denier, y después fue  
10      medida la longitud (b) de la misma muestra una vez transcurridos 30 segundos después de sometida a una carga de 50 mg. por denier. Después fue retirada toda la carga, y dos minutos después se aplicó de nuevo la carga inicial (2  
15      mg. por denier) y se midió la longitud (c). La recuperación elástica del rizo fue calculada por la  
20      fórmula siguiente:

$$\text{Recuperación elástica del rizo (\%)} = \frac{b - c}{b - a} \times 100$$

25      El módulo de Young,  $E_w^{95}$ , en agua caliente fue medido como sigue. Un aparato de medida de alargamiento a velocidad constante (Toyo Sokki K.K., Tensilon III) fue  
30      equipado con un recipiente termostático de agua caliente a 95°C, y por medio de este aparato fue estirada una muestra de 30 mm. de longitud a una velocidad de 30 mm./min ó 100% por minuto, y fueron autorregistradas las cargas o  
30      esfuerzos detectados por medio de un dispositivo piezoeléctrico

28.10.67.



trico del tipo de medida de la deformación con bobina de resistencia (TLU 0,03 kg., Toyo Sokki Co. Ltd.). Con los resultados se trazó una curva de esfuerzos/alargamientos, y, basado en el gradiente inicial de la curva, fue calculado el módulo de Young por denier de la muestra.

Se llevaron a cabo ensayos de teñido a altas temperaturas, es decir a 110°C ó 120°C. El colorante catiónico usado fue C.I. Basic Blue 47, mientras que los colorantes de dispersión fueron C.I. Disperse Blue 1 y C.I. Nº 64500. Condiciones de teñido: 100 partes de agua, 0,5 partes de colorante, 5 partes de fibra, y 60 minutos. La fibra teñida fue lavada con agua, deshidratada y secada. Después, la fibra de muestra fue observada al microscopio para comparar la diferencia de tonalidad entre los componentes interior y exterior del rizo espiral. La abreviatura C. I. significa el Colour Index (Indice de Colores), 2ª edición, 1956, y Suplemento, 1963, editada por la Society of Dyers y Colourists, Bradford, Inglaterra, y la American Association of Textile Chemists and Colorists, Lowell, Mass., U.S.A.

La división de la fibra en sus dos componentes fue determinada de la forma siguiente: la muestra fue colgada bajo una carga de 0,4 g/denier, y fue frotada con un extremo de una varilla octogonal de acero inoxidable, con cromado duro, que se hizo girar a 3500 rpm. La fibra desgastada fue observada al microscopio, y el grado de separación fue expresado en tanto por ciento.

Ejemplo 1

30  
28.10.67.

En la preparación de copolímeros que han de



ser utilizados como elemento interior del rizo en espiral (al que se denominará en adelante en la Memoria componente A) a partir de acrilonitrilo y acrilato de metilo en las relaciones en peso de 100/0, 97/3 y 95/5, con  $[\eta] =$   
5 1,5, pequeñas cantidades de metalilsulfonato de sodio fueron copolimerizadas con los monómeros anteriores, con lo que el contenido de grupos sulfonato de los polímeros es de 50 miliequivalentes por  $10^3$  gramos de polímero. Para preparar un copolímero que ha de ser utilizado como elemento exterior (que se denominará en adelante componente B) del rizo en espiral, a partir de acrilonitrilo y acrilato de metilo en la relación en peso de 93/7, con  $[\eta] =$   
10 1,5, se añaden pequeñas cantidades de metalilsulfonato de sodio, de modo que el contenido de grupos sulfonato del copolímero es de 50 miliequivalentes por  $10^3$  gramos de polímero. Ambos componentes, A y B, son disueltos respectivamente en disolución acuosa al 48% de tiocianato de sodio, de modo que las disoluciones de hilado resultantes contienen 11% de los copolímeros respectivamente. Cantida  
15 des iguales de las disoluciones son hiladas en húmedo en una disolución acuosa al 10% de tiocianato de sodio a 0°C, por medio de una tobera de hilado de fibra compuesta del tipo expuesto en la Patente U.S. Nº 3182106. Los filamentos resultantes se hacen pasar a través de un baño de lavado, con lo que son lavados con agua en toda su masa..  
20 Después, los filamentos son estirados hasta 10 veces su longitud original en agua hirviendo, para obtener filamentos gelificados con contenidos de agua de 130, 106 y 88%, respectivamente, y después se someten, durante 15 minutos, a un tratamiento de relajación en agua hirviendo, sin nin-  
25 30

28.10.67.



5 guna tensión. Después, los filamentos son densificados  
secándolos sin estar sometidos a ninguna tensión, en una  
atmósfera controlada a una temperatura de termómetro se-  
co (bulbo seco) de 110°C y una temperatura de termómetro  
húmedo de 70°C, y después son sometidos a un tratamiento  
término en agua hirviendo durante 15 minutos. Finalmente,  
los filamentos son secados a aproximadamente 100°C. Los  
rizos en espiral se forman en su mayoría en la operación  
de secado densificante. Las características de las fibras  
10 compuestas, así como los resultados obtenidos cuando es-  
tas fibras son teñidas con colorantes catiónicos a 120°C,  
se resumen en la Tabla 1. Por otro lado, los componentes  
A y B son respectivamente transformados en filamentos se-  
parados, por hilado, en las mismas condiciones que ante-  
riormente, y se mide el grado de hinchamiento irreversi-  
15 ble, así como el grado de contracción debida al procedi-  
miento, de los dos componentes. Los resultados se dan tam-  
bién en la Tabla 1.

28.10.67.

28.10.67.

Tabla 1

Ingredientes del polímero	(control)	
Acrilonitrilo/acrilato de metilo		
Componente A	100/0	93/7
Componente B	97/3	95/5
Filamentos de un componente	93/7	93/7
Hinchamiento irreversible (Q)		
Componente A	2,82	1,98
Componente B	1,77	1,77
Diferencia en hinchamiento irreversible	1,05	0,21
Contracción debida al procedimiento		
Componente A(%)	46,7	33,7
Componente B(%)	31,1	31,1
Diferencia en contracción (%)	15,6	2,6
Componente A(g/d)	1,56	1,38
Componente B(g/d)	0,94	0,94
		1,41

E<sub>w</sub><sup>95</sup>

346104



28.10.67.

Tabla 1 (Cont.)

Fibras compuestas

C <sub>f</sub>	33,9	20,4	9,0	3,1
C <sub>cal</sub>	0,19	0,30	0,46	0,70
C <sub>d</sub>	57,0	58,4	62,7	49,6
Recuperación elástica del rizo	0	0	0	0
Separación (%)	2,34	3,25	3,82	3,97
Resistencia en seco (g.d)	1,99	2,92	3,00	2,48
Resistencia de nudo (g.d)	37,4	45,8	47,2	31,1
Alargamiento en seco (%)	24,5	35,2	37,4	15,3

Fibras teñidas

C <sub>f</sub>	32,5	19,0	5,1	6,1
C <sub>cal</sub>	0,19	0,31	0,66	0,39
Tonalidad de las fibras teñidas				
Componente A	pálida	pálida	media	oscura
Componente B	oscura	oscura	oscura	media

346104





De la Tabla 1 se deduce claramente que el módulo de Young inicial del componente A, que es el elemento interior del rizo en espiral, es superior al del elemento B, en agua caliente a 95°C. Esta es una característica de la fibra de la presente invención, que no se observa en la fibra acrílica compuesta convencional. Los resultados del teñido a alta temperatura con colorante catiónico sugieren que el elemento exterior del rizo en espiral tiene una mayor capacidad de teñido que el elemento interior, y que, también, incluso después del teñido, los valores de  $C_d^{cal}$  de las muestras no son disminuídos, sino más bien aumentados, y no hay pérdida del volumen de las fibras.

El control que se da en la Tabla 1 se refiere a las características de la fibra preparada aplicando los tratamientos convencionales de secado-densificación y de relajación en caliente y húmedo después del estirado térmico, y los resultados muestran que tanto el contenido de acrilonitrilo como el módulo de Young inicial en agua caliente a 95°C de la muestra de control es mayor para B que para A; es decir, los elementos interior y exterior del rizo en espiral han sido invertidos. Como el componente que tiene un mayor módulo de Young en agua a 95°C constituye el elemento exterior del rizo, el valor de  $C_d^{cal}$  de la fibra después del teñido es inferior, y la recuperación elástica del rizo es también baja.

#### Ejemplo 2

En la preparación de un componente A, copolímero de acrilonitrilo y acrilato de metilo, en las relaciones  
30  
28.10.67.



ciones en peso de 100/0, 97/3 y 94/6, con  $[\eta] = 1,5$ , se utiliza azobisisobutironitrilo como iniciador de la polimerización, de modo que no se introducen grupos sulfonato en los terminales del copolímero. El componente B se prepara también a partir de acrilonitrilo y acrilato de metilo, en la relación en peso de 93/7, con  $[\eta] = 1,5$ , de forma similar, de modo que no se introducen grupos sulfonato en el terminal del copolímero. El componente A se disuelve en disolución acuosa al 48% de tiocianato de sodio para preparar una disolución de hilado, cuya concentración de copolímero es del 11%. El componente B se disuelve también en disolución acuosa al 48% de tiocianato de sodio para preparar otra disolución de hilado, cuya concentración de copolímero es del 13%. A partir de las dos disoluciones se prepara una fibra acrílica compuesta de una forma similar a la del Ejemplo 1. Las características de la fibra acrílica compuesta, así como los resultados obtenidos cuando la fibra es teñida con un colorante de dispersión a 120°C, se resumen en la Tabla 2.

28.10.67.

346104

28.10.67.

Tabla 2

Ingredientes del polímero  
Acrilonitrilo/acrilato de metilo

Componente A	100/0	97/3	94/6
Componente B	93/7	93/7	93/7

Filamentos de un sólo componente

Hinchamiento irreversible (Q)

Componente A	3,72	2,52	2,91
Componente B	1,86	1,88	1,86
Diferencia en hinchamiento irreversible	1,86	0,66	0,33

Contracción debida al procedimiento (%)

Componente A	37,5	29,0	25,4
Componente B	21,6	21,6	21,6
Diferencia en contracción	15,9	7,6	3,8

$E_w^{25}$  (g/d)

Componente A	3,15	2,25	2,02
Componente B	1,54	1,54	1,54



28.10.67.

Tabla 2 (Cont.)

Fibras compuestas				
$C_f$	31,1	22,9	15,0	
$C_{cal}$	0,22	0,29	0,37	
Recuperación elástica del rizo	53,3	55,3	56,9	
Separación (%)	0	0	0	
Fibras teñidas				
$C_f$	27,0	17,8	11,0	
$C_{cal}$	0,23	0,32	0,45	
Tonalidad de las fibras teñidas				
Componente A	especialmente pálido	pálido	medio	
Componente B	oscuro	oscuro	oscuro	

346 104





### Ejemplo 3

5 En la preparación del componente A, copolímero de acrilonitrilo y acrilato de metilo en la relación en peso de 99/1, siendo  $[\eta] = 1,5$ , una pequeña cantidad de metalilsulfonato de sodio es copolimerizada con los monómeros anteriores, con lo que el contenido de grupos sulfonato del copolímero resultante es de 50 miliequivalentes por  $10^3$  gramos de copolímero. Con respecto al componente B, una pequeña cantidad de metalilsulfonato de sodio es

10 copolimerizada con acrilonitrilo y acrilato de metilo (97/3 en peso) para preparar un copolímero de  $[\eta] = 1,7$ , cuyo contenido de grupos sulfonato es de 33 miliequivalentes por  $10^3$  gramos de copolímero. Ambos componentes, A y B, son respectivamente disueltos en disoluciones acuosas

15 al 48% de tiocianato de sodio para preparar disoluciones de hilado, cuya concentración de copolímero es del 10%. Las disoluciones son transformadas por extrusión en una fibra compuesta, y ésta es lavada y estirada de una forma similar a la del ejemplo 1, para obtener una película ge-

20 lificada de un contenido de humedad de 210%. La fibra es tratada inmediatamente en estado relajado en agua caliente a  $98^{\circ}\text{C}$  durante 15 minutos, tiempo al cabo del cual la fibra es densificada secándola sin ser sometida a ninguna carga de tensión, en una atmósfera controlada, a una temperatura del termómetro seco de  $110^{\circ}\text{C}$  y una temperatura

25 del termómetro húmedo de  $77^{\circ}\text{C}$ . Finalmente, la fibra es tratada también por calor con vapor de agua puesto a presión y a  $110^{\circ}\text{C}$ , durante 15 minutos. Las características de la fibra compuesta final, así como los resultados obtenidos cuando la fibra es teñida con un colorante catiónico

30

28.10.67.

346 104



a 120°C, se resumen en la Tabla 3. Por otro lado, los componentes A y B son hilados independientemente y tratados en las mismas condiciones que antes, y se determinan los grados de hinchamiento irreversible y de contracción debida al procedimiento de los dos componentes. Los resultados se dan también en la Tabla 3.

5

28.10.67.

346 104

Tabla 3

Ingredientes del copolímero	Componente		Componente B	Fibra com- puesta
	A			
- Acrilonitrilo/acrilato de metilo	99/1		97/3	
- Contenido de grupos sulfonato (miliequivalentes por 1.000 g. de copolímero)	50		33	
Hinchamiento irreversible (Q)	3,33		2,86	
Diferencia		0,47		
Contracción debida al procedimiento (%)	42,1		37,0	
Diferencia (%)		5,1		
$E_w^{95}$ (g/d)	3,00		2,55	
$C_f$				18,2
$C_d^{cal}$				0,35
Recuperación elástica del rizo				59,7
Separación o división de la fibra (%)				0
Fibra teñida				
$C_f$				17,0
$C_d^{cal}$				0,39
Tonalidad de las fibras teñidas:				
				pálida
				pálida



346 104

8 NOV 1961

Ejemplo 4

En la preparación del componente A, de copolímero de acrilonitrilo y acrilato de metilo (99/1 en peso), una pequeña cantidad de metalilsulfonato de sodio es copolimerizada con los anteriores monómeros para preparar un copolímero de  $[\eta] = 1,4$ , cuyo contenido de grupos sulfonato es de 37 miliequivalentes por  $10^3$  gramos de copolímero. Este copolímero se disuelve en disolución acuosa al 48% de tiocianato de sodio, para preparar una disolución de hilado, cuya concentración de copolímero es del 10 por ciento. En la preparación del componente B a partir de acrilonitrilo y acrilato de metilo (93/7 en peso), una pequeña cantidad de metalilsulfonato de sodio es copolimerizada con los anteriores monómeros para preparar un copolímero, con  $[\eta] = 1,4$ , cuya concentración de grupos sulfonato es de 66 miliequivalentes por  $10^3$  gramos de copolímero. El copolímero resultante se disuelve en disolución acuosa al 48% de tiocianato de sodio para preparar una disolución de hilado, cuya concentración de copolímero es del 13 por ciento. Cantidades iguales (con respecto a copolímero) de las anteriores disoluciones de hilado son hiladas en húmedo por medio de una hilera del tipo expuesto en la Patente U.S. Nº 3182106, a la que se conectan bombas dosificadoras, sobre una disolución acuosa al 10% de tiocianato de sodio a 0°C. La fibra compuesta gelificada e hinchada resultante se hace pasar a través de un baño de lavado con agua, con lo que la fibra es lavada con agua en toda su masa, y al mismo tiempo es estirada hasta 2,5 veces su longitud inicial. La fibra es estirada después hasta 4 veces su longitud inicial en agua hirviendo, para

30  
28.10.67.

346104



5 obtener fibra gelificada de un contenido de humedad del 230%, y después, durante 15 minutos, se somete a un tratamiento de relajación en estado húmedo y caliente, sin ninguna tensión, en agua caliente a 90°C. La fibra gelificada e hinchada tratada en las condiciones anteriores -en estado húmedo y caliente- es densificada después secándola sin ninguna tensión, en una atmósfera a una temperatura del termómetro seco de 110°C y una temperatura del termómetro húmedo de 75°C, y después se somete a un tratamiento térmico en agua hirviendo durante 15 minutos. Las características de la fibra resultante, así como de la fibra teñida con un colorante catiónico a una temperatura alta de 110°C, se resumen en la Tabla 4.

15 Por otro lado, los componentes A y B son hilados independientemente y tratados en las mismas condiciones que antes, y se miden los grados de hinchamiento irreversible y de contracción debida al procedimiento de la fibra. Los resultados se dan también en la Tabla 4.

346104

28.10.67.

28.10.67.

Tabla 4

Ingredientes del copolímero	Componente		Fibra com- puesta
	A	B	
-Acilonitrilo/acrilato de metilo	99/1	93/7	
-Contenido de grupos sulfonato (miliequiva- lentes por 100 gramos de polímero)	37	66	
Concentración de copolímero de la disolución de hilado (%)	10	13	
Hinchamiento irreversible (a)	3,86	2,81	
Diferencia		1,05	
Contracción debida al procedimiento (%)	33,4	27,4	
Diferencia		6,0	
$E_w^{95}$	1,47	0,85	19,5
$C_f$			0,35
$C_d^{cal}$			62,3
Recuperación elástica del rizo (%)			0
División o separación de la fibra (%)			
Fibra teñida			16,2
$C_f$			0,38
$C_d^{cal}$			
Tonalidad de las fibras teñidas	pálida	oscura	



46

346 104



### Ejemplo 5

En la preparación de componente A, de copolí-  
mero de acrilonitrilo y acetato de vinilo (97/3 en peso)  
y con una viscosidad  $[\eta]$  de 1,4, una pequeña cantidad  
5 de ácido metalilsulfónico es copolimerizada con los monó-  
meros anteriores, con lo que el contenido de grupos sulfo-  
nato en el copolímero resultante es de 40 miliequivalentes  
por  $10^3$  gramos de copolímero. En cuanto al componente B,  
una pequeña cantidad de metalilsulfonato de sodio es copo-  
10 limerizada con acrilonitrilo y acetato de vinilo (91/9 en  
peso) para preparar un copolímero de  $[\eta] = 1,4$ , siendo el  
contenido de grupos sulfonato de 40 miliequivalentes por  
 $10^3$  gramos de copolímero. Estos dos copolímeros A y B son  
disueltos separadamente en disoluciones acuosas al 48% de  
15 tiocianato de sodio para preparar dos disoluciones de hi-  
lado, ambas de una concentración de polímero del 12%, que  
son transformadas por hilado en fibras compuestas, que  
son lavadas con agua, y estiradas de la misma manera que  
en el Ejemplo 1 para obtener fibra gelificada e hinchada  
20 de un contenido de humedad de 170%. La fibra es relajada  
inmediatamente durante 15 minutos en agua caliente a 98°C,  
en un estado no sometido a tensión alguna, y después es  
secada, sin tensiones, en una atmósfera de humedad contro-  
lada de 110°C de temperatura del termómetro seco y 77°C  
25 de temperatura del termómetro húmedo, y después es trata-  
da con calor durante 15 minutos en vapor de agua a presión  
a 110°C. Las propiedades de la fibra resultante se mues-  
tran en la Tabla 5.

346104

28.10.67.

28.10.67.

Tabla 5

Ingredientes del copolímero	Componente		Fibra com- puesta
	A	B	
Acrilonitrilo/acetato de vinilo	97/3	91/9	
Contenido de grupos sulfonato (miliequivalentes/1000 g. de copolímero)	40	40	
Hinchamiento irreversible (Q)	3,33	2,03	
Diferencia		1,30	
Contracción debida al procedimiento (%)	39,9	29,2	
Diferencia (%)		10,7	
$C_f$			21,2
Recuperación elástica del rizo (%)			56,9

346 104





### Ejemplo 6

En la preparación del componente A, copolímeros de acrilonitrilo y acrilamida (91/9 y 94/6 en peso) con una viscosidad  $[\eta]$  de 1,5, se utiliza azobisisobutironitrilo como iniciador de polimerización de modo que no existen grupos sulfonato en los terminales del polímero. Para el componente B, se prepara un copolímero, de  $[\eta] = 1,5$ , a partir de acrilonitrilo y acrilato de metilo (91/9 en peso) con azobisisobutironitrilo como iniciador, de modo que no se introduce ningún grupo sulfonato en la porción terminal del polímero. Estos polímeros componentes A y B se disuelven separadamente en disoluciones acuosas al 45% de tiocianato de sodio para preparar diferentes disoluciones de hilado, ambas de un contenido de polímero del 11%. Estas disoluciones de hilado son transformadas por hilado en fibra compuesta, que es lavada con agua y estirada de la misma forma que en el ejemplo 1, para obtener fibra gelificada hinchada de un contenido de humedad de 150%. Inmediatamente después de esto, la fibra gelificada es relajada durante 15 minutos en agua caliente a 90°C, en un estado no sometido a tensión alguna, y después es secada en una atmósfera de humedad controlada a una temperatura del termómetro seco de 110°C y una temperatura del termómetro húmedo de 77°C, en un estado no sometido a tensión. La fibra secada es tratada después con calor durante 15 minutos en vapor de agua a presión y a 110°C. Los resultados se dan en la Tabla 6.

28.10.67.

346104



Tabla 6

Ingredientes del copolímero			
	Componente A (acrilonitrilo/acrilamida)	91/9	94/6
5	Componente B (acrilonitrilo/acrilato de metilo)	91/9	91/9
Fibra de un sólo componente			
Hinchamiento irreversible (Q)			
	Componente A	2,98	2,92
	Componente B	2,08	2,08
10	Diferencia	0,90	0,84
Contracción debida al procedimiento (%)			
	Componente A	35,3	34,7
	Componente B	28,0	28,0
	Diferencia	7,0	6,7
15	$E_w^{95}$ (g/d)		
	Componente A	0,42	0,56
	Componente B	0,60	0,60
Fibra compuesta			
20	Frecuencia fundamental del rizo ( $C_f$ )	24,2	18,1
	Recuperación elástica del rizo (%)	58,1	65,9
	Denier (d)	3,04	2,35
	Resistencia en seco (g/d)	3,39	3,14
	Resistencia del nudo (g/d)	2,88	3,07
25	Alargamiento en seco (%)	47,7	42,0
	Alargamiento del nudo (%)	41,3	37,6

Ejemplo 7

30 En la preparación de copolímeros de componen-  
 28.10.67. te A, de acrilonitrilo y cloruro de vinilideno (91/9 y

8 NOV



93/7 en peso) y con una viscosidad  $[\eta]$  de 1,5, se utiliza azobisisobutironitrilo como iniciador de polimerización, de modo que no se introduce grupo sulfonato alguno en el terminal del polímero. Para el componente B, se preparan copolímeros, de  $[\eta] = 1,5$ , a partir de acrilonitrilo y acrilato de metilo (93/7 en peso) y también a partir de acrilonitrilo, acrilato de metilo y cloruro de vinilideno (84/7/9), con azobisisobutironitrilo como iniciador, de modo que no se introduce ningún sulfonato en el terminal del polímero. Estos polímeros A y B componentes son disueltos separadamente en disoluciones acuosas al 52% de tiocianato de sodio, para preparar diferentes disoluciones de hilado, todas de un contenido de polímero del 11%. Estas disoluciones de hilado son seleccionadas en combinaciones tales como las indicadas en la Tabla 7, y se transforman por hilado en fibra compuesta, que después es tratada de la misma forma que en el ejemplo 1. Los resultados se dan en la Tabla 7.

Tabla 7

Ingredientes del polímero (acrilonitrilo/acrilato de metilo/cloruro de vinilideno)		
Componente A	91/0/9	93/0/7
Componente B	84/7/9	93/7/0
Fibra de un sólo componente		
Hinchamiento irreversible (Q)		
Componente A	2,88	2,88
Componente B	1,81	2,24
Diferencia	1,07	0,64

346104

28.10.67.



Tabla 7 (Cont.)

Contracción debida al procedimiento(%)			
	Componente A	37,7	37,7
	Componente B	27,2	32,1
5	Diferencia	10,5	5,6
	$E_w^{95}$ (g/d)		
	Componente A	1,48	1,48
	Componente B	0,80	0,95
	Fibra compuesta		
10	$C_f$	22,0	12,7
	Recuperación elástica del rizo (%)	66,2	63,7

Ejemplo 8

En la preparación de tres copolímeros diferentes, a partir de 91% de acrilonitrilo y 9% de acrilato de metilo, con viscosidad  $[\eta]$  de 1,0, 1,4 y 1,7 respectivamente, pequeñas cantidades de metacrilato de sodio son copolimerizadas con los monómeros anteriores, de tal manera que cada uno de los copolímeros contiene 40 miliequivalentes de ácido sulfónico por  $10^3$  gramos de polímero. Los copolímeros resultantes son disueltos respectivamente en disoluciones acuosas al 46% de tiocianato de sodio, para preparar disoluciones de hilado cuyas concentraciones de copolímero son idénticas, 11 por ciento. Como se muestra en la Tabla 8, estas tres diferentes disoluciones de hilado son hiladas, en húmedo en varias combinaciones de dos de ellas, a través de un aparato de hilado para fibras compuestas explicado en la Patente U.S. Nº 3182106, sobre disoluciones acuosas al 12% de tiocianato de sodio a  $-30^{\circ}C$ , de forma tal que los dos componentes son extruídos en pro-

28.10.67.



porciones iguales para formar filamentos compuestos. Los filamentos resultantes son conducidos a un baño de agua, en el que son lavados en toda su masa, y son estirados en agua hirviendo hasta 9 veces su longitud inicial, para obtener fibra gelificada hinchada de un contenido de humedad de 166, 171 y 125%, respectivamente. Después, las fibras son inmediatamente relajadas en agua hirviendo durante 10 minutos y sin ninguna tensión, con lo que se desarrollan los rizos en espiral latentes de las fibras. Después, las fibras son secadas sin ninguna tensión en una atmósfera controlada a una temperatura del termómetro seco de 110°C y una temperatura del termómetro húmedo de 75°C.

Por otro lado, se preparan fibras de un sólo componente comparables en las mismas condiciones que anteriormente, y se miden su hinchamiento irreversible y su contracción debida al procedimiento. Los resultados se resumen también en la Tabla 8.

28.10.67.

346104

28.10.67.

Tabla 8

Viscosidad intrínseca del copolímero

Componente de alta contracción	1,0	1,0	1,4
Componente de baja contracción	1,7	1,4	1,7

Fibra de un sólo componente

Hinchamiento irreversible

Componente de alta contracción	3,12	3,12	2,29
Componente de baja contracción	2,20	2,29	2,20
Diferencia $\Delta Q$	0,92	0,83	0,09

Contracción debida al procedimiento

Componente de alta contracción (%)	41,0	41,0	29,3
Componente de baja contracción (%)	27,2	29,3	27,2
Diferencia $\Delta f$	13,8	11,7	2,1

Fibra compuesta

Frecuencia fundamental del rizo ( $C_f$ )

Separación (%)	0	0	0
Resistencia en seco (g/d)	3,39	2,70	3,08
Resistencia del nudo (g/d)	2,20	2,06	2,80
Alargamiento en seco (%)	30,7	33,6	34,1
Alargamiento del nudo (%)	18,5	20,9	29,4



346 104



5 Como controles, cuando las fibras de las composiciones de la Tabla 8 son tratadas, después del estirado térmico, de la forma convencional, es decir, en la secuencia de operaciones de estirado, secado y densificación, y tratamiento de relajación en estado húmedo y caliente, no se obtiene sustancialmente ninguna diferencia en contracción y, por lo tanto, no se obtienen fibras compuestas con rizos en espiral.

10 Ejemplo 9

En la obtención de un copolímero de 91% de acrilonitrilo, 9% de acrilato de metilo y  $[\eta] = 1,5$ , una pequeña cantidad de metalilsulfonato de sodio fue copolimerizada con los monómeros, de modo que el contenido de ácido sulfónico fuera de 50 miliequivalentes por  $10^3$  gramos de polímero. El copolímero fue disuelto en una disolución acuosa al 46% de tiocianato de sodio, para preparar tres clases de disoluciones de hilado, con concentraciones de copolímero de 9, 11 y 13%, respectivamente. Dos de estas tres clases de disoluciones de hilado fueron combinadas como se muestra en la Tabla 9, y fueron hiladas en húmedo en una disolución acuosa al 12% de tiocianato de sodio a  $-3^{\circ}C$ , ajustando una bomba dosificadora de modo que dos capas pudieran ser de la misma proporción, utilizando el aparato de hilado de fibra compuesta según la Patente U.S. Nº 3182106. Después, las fibras compuestas formadas fueron lavadas bien con agua haciéndolas pasar a través de un baño de lavado con agua, y después fueron estiradas hasta 10 veces su longitud inicial en agua hirviendo, para preparar fibras gelificadas hinchadas de contenido de hume

30  
28.10.67.



dad de 117, 128 y 98%, respectivamente. Inmediatamente después, las fibras fueron relajadas durante 10 minutos, en un estado no sometido a tensión, en agua hirviendo, de modo que se desarrollaron los rizos en espiral, y después fueron secadas para ser densificadas, en un estado no sometido a tensión, en una atmósfera en la que la humedad había sido ajustada de modo que la temperatura del termómetro seco fuera de 110°C y la temperatura del termómetro húmedo de 75°C.

10 Por otro lado, las disoluciones de hilado individuales fueron hiladas respectivamente, separadamente, en las mismas condiciones mencionadas anteriormente. Se midieron los hinchamientos irreversibles y las contracciones debidas al procedimiento. Los resultados se dan también en la Tabla 9.

15 Si, como controles, las fibras de la composición indicada en la Tabla 9 son estiradas térmicamente, secadas para ser densificadas, y tratadas por calor para ser relajadas por el procedimiento usual, no se produce sustancialmente ninguna diferencia en contracción, y no se obtienen fibras auto-rizadas con rizos en espiral. Además, en el Control 2, las fibras de la composición de la Tabla 9 fueron estiradas térmicamente, y después fueron secadas sin ninguna tensión a una temperatura de 80°C, por un método del tipo de Dawson, pero sin ser relajadas inmediatamente. Como resultado, se desarrollaron favorablemente rizos en espiral, pero la separación de las dos capas fue notable, y además la resistencia y el alargamiento del nudo eran notablemente bajos, se formaron fibras muy frágiles, y difícilmente hubieran podido utili-

30  
28.10,67.



7 b NO

zarse en la práctica. Además, cuando estas fibras fueron calentadas en estado húmedo para ser relajadas, los rizos espirales desaparecieron por completo.

28.10.67.

- 57 -

346104

28.10.67.

Tabla 9

	9	11	13	9	11	13	Control 2
Concentración de polímero en la disolución de hilado:							
Lado de alta contracción (%)				2,46	2,09		
Lado de baja contracción (%)				1,88	1,88		
Fibra de la disolución individual de hilado				0,58	0,37	0,21	
Hincharamiento irreversible (Q)							
Lado de alta contracción	33,3	33,2	29,3	15,0			
Lado de baja contracción	26,9	29,3	26,9	13,0			
Diferencia	6,3	3,9	2,4	2,0			
Fibras rizadas en espiral							
Frecuencia fundamental del rizo ( $C_f$ )	27,2	17,1	12,7	16,2			
Separación de las dos capas (%)	0	0	0	52			
Resistencia en seco (g/d)	2,97	3,48	3,92	3,34			
Resistencia del nudo (g/d)	2,69	2,68	3,20	1,11			
Alargamiento en seco (%)	35,8	43,8	36,6	19,1			
Alargamiento del nudo (%)	30,4	31,9	28,6	4,8			



346104

1 8 1



### Ejemplo 10

Polímeros de una composición de 95% de acrilonitrilo y 5% de acrilato de metilo; 97% de acrilonitrilo y 3% de acrilato de metilo; y 100% de acrilonitrilo, de una  $[\eta] = 1,5$ , producidos utilizando azobisisobutironitrilo como iniciador de polimerización, fueron disueltos, respectivamente, en disoluciones acuosas al 48% de tiocianato de sodio, para preparar, para cada uno de los polímeros, dos clases de disoluciones de hilado, de concentraciones de polímero de 11 y 13% respectivamente. Estas dos disoluciones de hilado, del mismo polímero y de diferentes concentraciones de polímero, fueron hiladas en húmedo en una disolución acuosa al 12% de tiocianato de sodio a  $-3^{\circ}\text{C}$ , ajustando una bomba dosificadora de modo que ambas capas fueron de igual proporción, y utilizando el aparato de hilado de fibra compuesta según la Patente U.S. Nº 3182106. Las fibras formadas fueron lavadas después haciéndolas pasar a través de un baño de lavado con agua, y después fueron estiradas hasta 10 veces su longitud en agua hirviendo, para preparar fibras gelificadas hinchadas con contenidos de humedad de 112, 130 y 239% respectivamente. Las fibras estiradas fueron inmediatamente relajadas durante 10 minutos, en un estado no sometido a tensión, en agua hirviendo, de modo que se desarrollaron rizos en espiral, y después fueron secadas para ser densificadas, en un estado no sometido a tensión, en una atmósfera en la que la humedad había sido ajustada de modo que la temperatura del termómetro seco era de  $110^{\circ}\text{C}$  y la temperatura del termómetro húmedo de  $75^{\circ}\text{C}$ .

30  
28.10.67.

Por otro lado, las dosis de hilado individua-



les fueron hiladas una a una, respectivamente, en las mismas condiciones mencionadas antes. Se determinaron los hinchamientos irreversibles y las contracciones del procedimiento. Los resultados también se mencionan en la Tabla 10.

5

Si, como control, las fibras de la composición de la Tabla 10 son estiradas térmicamente, y después son estiradas, secadas para ser densificadas y tratadas en húmedo para ser relajadas, por los procedimientos usuales, no se produce sustancialmente ninguna diferencia de contracción, y no se obtienen fibras auto-rizadas con rizos en espiral.

10

28.10.67.

28.10.67.

Tabla 10

	95/5	97/3	100/0
Composición del polímero (acrilonitrilo/acrilato de metilo)			
Concentración de polímero en la disolución de hilado			
Lado de alta contracción (%)	11	11	11
Lado de baja contracción (%)	13	13	13
Fibra de la disolución individual de hilado			
Hinchamiento irreversible (Q)			
Lado de alta contracción	2,19	2,52	3,86
Lado de baja contracción	2,04	2,08	2,92
Diferencia	0,15	0,44	0,94
Contracción debida al procedimiento (%)			
Lado de alta contracción	25,4	29,0	37,5
Lado de baja contracción	24,8	27,7	35,2
Diferencia	0,6	1,3	2,3
Fibras rizadas en espiral			
Frecuencia fundamental del rizo ( $\sigma_f$ )	12,6	14,9	14,6
Separación de las dos capas	0	0	0

346104

7 8 N





Ejemplo 11

Se preparó un copolímero ( $[\eta] = 1,5$ ) de acrilonitrilo y cloruro de vinilideno (93/7 en peso) empleando azobisisobutironitrilo como iniciador, de modo que no se introduce ningún grupo sulfonato en el terminal del polímero resultante. El copolímero fue disuelto en una disolución acuosa al 46% de tiocianato de sodio, para preparar dos disoluciones de hilado con concentraciones de polímero de 9% y 12% respectivamente. Las disoluciones de hilado fueron transformadas simultáneamente en fibras compuestas por hilado, y éstas fueron lavadas con agua y estiradas de la misma forma que en el ejemplo 9, para obtener fibras gelificadas hinchadas de un contenido de humedad de 170%. Las fibras así estiradas fueron inmediatamente relajadas en agua en estado no sometido a tensión, durante 10 minutos en agua caliente a 80°C, para desarrollar rizos en espiral, y fueron secadas en una atmósfera de humedad controlada, de una temperatura del termómetro seco de 110°C y una temperatura del termómetro húmedo de 75°C, en un estado no sometido a tensión. Los resultados se dan en la Tabla 11.

Tabla 11

	Composición del polímero	
	(acrilonitrilo/cloruro de vinilideno)	93/7
25	Concentración de polímero en la disolución de hilado (%)	
	Lado de alta contracción	9
	Lado de baja contracción	12
	Fibra de la disolución individual de hilado	
30	Hinchamiento irreversible (Q)	

28.10.67.

346 104

Tabla 11 (Cont.)



	Lado de alta contracción	3,24
	Lado de baja contracción	2,09
	Diferencia	1,15
5	Contracción debida al procedimiento (%)	
	Lado de alta contracción	35,5
	Lado de baja contracción	24,7
	Diferencia	10,8
	$E_w^{95}$ (g/d)	
10	Lado de alta contracción	1,38
	Lado de baja contracción	2,04
	Fibra rizada en espiral	
	Frecuencia fundamental del rizo ( $C_f$ )	21,6
	Recuperación elástica del rizo (%)	70,6

15 La presente solicitud que corresponde a la presentada en el Japón, el 17 de Octubre de 1966, bajo los números 68532/66, 68.533/66 y 68.534/66, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

20 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:

24 1.- Un método para producir una fibra acrílica

28.10.67.

346104



compuesta que consta de dos componentes dispuestos en ca  
pas en relación de yuxtaposición a lo largo de toda la  
longitud de la fibra, que comprende hilar en húmedo dos  
disoluciones de hilado diferentes para formar una fibra  
5 compuesta, que es lavada con agua y estirada para formar  
una fibra gelificada e hinchada que tiene un contenido de  
humedad de al menos 40%, que después, sin ser secada, es  
relajada en agua caliente o vapor de agua a 60 - 130°C en  
un estado no sometido a tensión y después es secada, se-  
10 leccionándose de tal modo dichas disoluciones de hilado  
que los componentes de la fibra que han de ser formados  
respectivamente a partir de las mismas tengan una diferenen  
cia tal en el grado de hinchamiento irreversible que cau-  
se una diferencia en contracción entre los componentes de  
15 la fibra.

2.- Un método según se reivindica en la rei-  
vindicación 1, en el que la diferencia en hinchamiento  
irreversible es de 0,05 - 3.

3.- Un método según se reivindica en la rei-  
20 vindicación 2, en el que se emplean dos diferentes políme  
ros de acrilonitrilo para las respectivas disoluciones de  
hilado, siendo dichos polímeros de acrilonitrilo diferen-  
tes, en menos de 0,5%, en contenido de acrilonitrilo, y  
conteniendo el polímero de acrilonitrilo que formaría el  
25 componente de alta contracción de la fibra grupos fuerte-  
mente ácidos en una proporción mayor que en el otro polí-  
mero de acrilonitrilo, siendo la diferencia de 10-30 mi-  
liequivalentes por 10<sup>3</sup> gramos de polímero.

4.- Un método según se reivindica en la rei-  
30 vindicación 3, en el que el grupo ácido fuerte es un grupo

28.10.67.

346104



sulfónico.

5 5.- Un método según se reivindica en la reivindicación 4, en el que el grupo sulfónico es introducido en el polímero copolimerizando ácido metililsulfónico o su sal con los monómeros que forman dicho polímero.

10 6.- Un método según se reivindica en la reivindicación 2, en el que se emplean dos polímeros de acrilonitrilo diferentes para las disoluciones respectivas, siendo el contenido de acrilonitrilo de dichos polímeros de acrilonitrilo diferente en menos de 0,5%, siendo el contenido de grupos hidrófilos neutros y débilmente ácidos del polímero que forma el componente de la fibra de alta contracción superior en 3 - 10% en peso que el contenido del otro polímero.

15 7.- Un método según se reivindica en la reivindicación 6, en el que el grupo hidrófilo es un grupo amida.

20 8.- Un método según se reivindica en la reivindicación 7, en el que el grupo amida es introducido en el polímero copolimerizando acrilamida con los monómeros que forman dicho polímero.

25 9.- Un método según se reivindica en la reivindicación 2, en el que un contenido de acrilonitrilo en un polímero de acrilonitrilo para una disolución de hilado, es diferente, si lo es, en menos de 0,5% del del otro polímero de acrilonitrilo para la otra disolución de hilado, y el contenido de polímero en la disolución de hilado para formar el componente de alta contracción de la fibra es inferior en 0,3 - 5% en peso que en la otra disolución de hilado para formar el componente de baja contracción

30

28.10.67.



de la fibra.

10.- Un método según se reivindica en la reivindicación 2, en el que se emplean dos polímeros diferentes de acrilonitrilo para las respectivas disoluciones de hilado, siendo la diferencia, si la hay, de contenido de acrilonitrilo de los dos polímeros, de menos de 0,5%, y siendo el peso molecular (expresado como viscosidad intrínseca ( $\eta$ ) medida en dimetilformamida a 30°C) del polímero para formar el componente de alta contracción de la fibra inferior en al menos 0,1 que el del otro polímero para formar el componente de baja contracción de la fibra.

11.- Un método según se reivindica en la reivindicación 2, en el que se emplean dos polímeros diferentes de acrilonitrilo para las respectivas disoluciones de hilado, y la diferencia, si la hay, de contenido de acrilonitrilo entre los dos polímeros es de menos de 0,5%, y los polímeros de acrilonitrilo se seleccionan a partir de terpolímeros de acrilonitrilo, monómero de vinilideno y monómero formador de sustancias de alto peso molecular no cristalinas, habiendo una diferencia entre el contenido de monómero de vinilideno de los dos polímeros.

12.- Un método según se reivindica en la reivindicación 11, en el que el monómero de vinilideno es cloruro de vinilideno.

13.- Un método según se reivindica en la reivindicación 11, en el que el monómero para formar una sustancia de alto peso molecular no cristalina es acrilato de metilo.

30  
28.10.67.

14.- Un método según se reivindica en la reivin



5      dicación 2, en el que se emplean dos polímeros diferentes de acrilonitrilo para las respectivas disoluciones de hilado, conteniendo dichos polímeros de acrilonitrilo al me nos 88% de acrilonitrilo, en peso, pero siendo diferentes sus contenidos de acrilonitrilo en al menos el 2%.

15.- Un método según se reivindica en la reivindicación 12, en el que un polímero es poli(acrilonitrilo), mientras que el otro polímero es un copolímero de acrilonitrilo.

10      16.- Un método según se reivindica en la reivindicación 15, en el que el copolímero de acrilonitrilo es un copolímero de acrilonitrilo y acrilato de metilo.

15      17.- Un método según se reivindica en la reivindicación 15, en el que el copolímero de acrilonitrilo es un copolímero de acrilonitrilo y acetato de vinilo.

18.- Un método según se reivindica en la reivindicación 14, en el que los polímeros son copolímeros de acrilonitrilo y acrilato de metilo.

20      19.- Un método según se reivindica en la reivindicación 14, en el que los polímeros son copolímeros de acrilonitrilo y acetato de vinilo.

25      20.- Un método según se reivindica en la reivindicación 14, en el que un polímero es un copolímero de acrilonitrilo y acrilato de metilo, mientras que el otro polímero es un copolímero de acrilonitrilo y acetato de vinilo.

30      21.- Un método según se reivindica en la reivindicación 2, en el que se emplean dos diferentes polímeros de acrilonitrilo para las respectivas disoluciones de hilado, conteniendo dichos polímeros al menos 88% en peso



5 de acrilonitrilo, pero siendo diferente su contenido de acrilonitrilo en al menos 0,5%, siendo el contenido de grupos ácidos fuertes en el polímero para formar el componente de alta contracción de la fibra superior, en no más de 30 miliequivalentes por  $10^3$  gramos del polímero, al del contenido del otro polímero.

22.- Un método según se reivindica en la reivindicación 21, en el que el grupo ácido fuerte es el grupo sulfónico.

10 23.- Un método según se reivindica en la reivindicación 22, en el que el grupo sulfónico es introducido en el polímero copolimerizando ácido metililsulfónico o su sal con los monómeros que forman dicho polímero.

15 24.- Un método según se reivindica en la reivindicación 2, en el que se emplean dos polímeros diferentes de acrilonitrilo para las respectivas disoluciones de hilado, conteniendo dichos polímeros al menos 88% en peso de acrilonitrilo, pero diferenciándose en contenido de acrilonitrilo en al menos 0,5%, siendo el contenido de grupos hidrófilos neutros y débilmente ácidos del polímero para formar el componente de alta contracción de la fibra superior, pero no en más del 10%, al del contenido de dichos grupos del otro polímero.

20 25.- Un método según se reivindica en la reivindicación 24, en el que el grupo hidrófilo es un grupo amida.

25 26.- Un método según se reivindica en la reivindicación 25, en el que el grupo amida es introducido en el polímero copolimerizando acrilamida con los monómeros que forman dicho polímero.

30  
28.10.67.

346104



27.- Un método según se reivindica en la reivindicación 2, en el que los polímeros de acrilonitrilo para las respectivas disoluciones de hilado contienen al menos 88% en peso de acrilonitrilo, y la diferencia, si la hay, entre el contenido de acrilonitrilo de los polímeros es superior al 0,5%, siendo el contenido de polímero de la disolución de hilado para formar el componente de alta contracción de la fibra inferior en 0,3 - 5% en peso que el contenido de la otra disolución de hilado para formar el componente de baja contracción de la fibra.

28.- Un método según se reivindica en la reivindicación 2, en el que se emplean dos diferentes polímeros de acrilonitrilo para las respectivas disoluciones de hilado, conteniendo dichos polímeros al menos 88% en peso de acrilonitrilo, pero siendo diferentes en contenido de acrilonitrilo en al menos 0,5%, siendo el peso molecular (expresado en forma de la viscosidad intrínseca  $[\eta]$  medida en dimetilformamida a 30°C) del polímero para formar el componente de alta contracción de la fibra inferior en al menos el 0,1% que el del otro polímero para formar el componente de baja contracción de la fibra.

29.- Un método según se reivindica en la reivindicación 2, en el que se emplean para las respectivas disoluciones de hilado, dos polímeros de acrilonitrilo diferentes, conteniendo dichos polímeros al menos 88% en peso de acrilonitrilo, pero siendo diferentes en al menos 0,5% en contenido de acrilonitrilo, siendo los polímeros copolímeros de acrilonitrilo, monómero de vinilideno y monómero formador de sustancias de alto peso molecular no cristalinas, siendo el contenido de monómero de vinilideno

28.10.67.



del polímero para formar el componente de alta contrac-  
ción de la fibra inferior al del otro polímero para for-  
mar el componente de baja contracción de la fibra.

5 30.- Un método según se reivindica en la rei-  
vindicación 29, en el que el monómero de vinilideno es  
cloruro de vinilideno.

10 31.- Un método según se reivindica en la rei-  
vindicación 29, en el que el monómero que puede formar una  
sustancia de alto peso molecular no cristalina es acrilato  
de metilo.

32.- Un método para producir una fibra acríli-  
ca compuesta.

15 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 setenta hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

Madrid, 8 NOV. 1967

P. A.

Alberto de Eizabur  
Por Fianza

346104

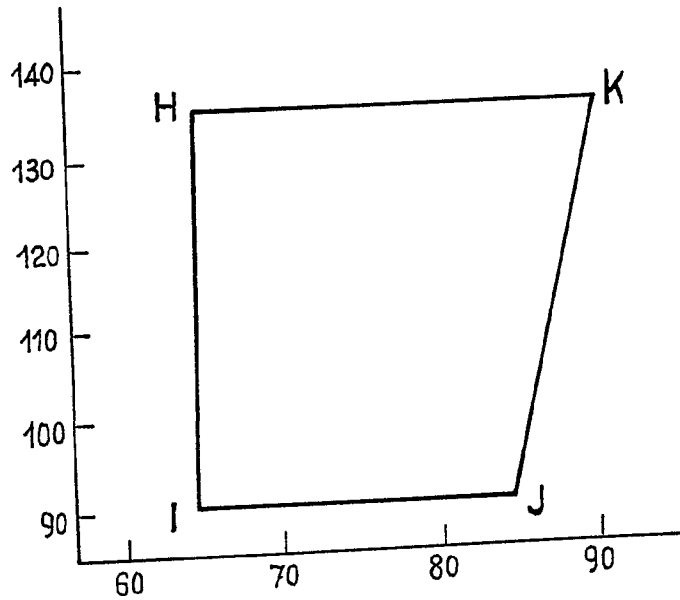
D.S.  
7.67.

JAPAN NUCLEAR COMPANY LIMITED 346104

HOJA UNICA



8 NOV 1978



346104

Albert *Arbata*

ESCALA VARIABLE