



PATENTE DE INVENCION

Ref. FA 382.

SECCION TECNICA
MINISTERIO DE ECONOMIA
CLASE <i>D.01/B.29</i>
SUBCLASE <i>D/D</i>

366949

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento de producción de fibras compuestas
del tipo acrilonitrilo.

Solicitante: ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA, entidad
japonesa, residente en: No. 25-1, Dojimahamadori 1-chome,
Kitaku, Osaka, JAPON.

Extracto de la descripción.

Método de producción de fibras compuestas del
tipo de acrilonitrilo, dotadas de excelentes propiedades,
cuyo método comprende el mezclado de un copolímero tricom-
ponente A que consta de acrilonitrilo, acrilato metílico
5. ó metacrilato metílico y ácido metalil-sulfónico, que satis-



- face condiciones específicas, y un copolímero tetracomponente B consistente en acrilonitrilo, acrilato metílico ó metacrilato metílico, acrilamida y ácido metalil-sulfónico, que satisface condiciones específicas, en unas proporciones tales que el copolímero A ocupa del 25 al 75 % en peso de la resultante mezcla copolímera C, y la extrusión del copolímero A, y de la mezcla de copolímeros C desde una hilera común, al objeto de formar fibras compuestas que presentan una disposición excéntrica (una disposición colateral ó de vaina y núcleo) en sección transversal, mediante uso de un disolvente del tipo de ácido nítrico.
- 5.
- 10.

- - - - -

- Esta invención se relaciona con un método de producción de fibras compuestas del tipo de acrilonitrilo y particularmente fibras compuestas que tienen unas excelentes propiedades.
- 15.

- La producción de fibras compuestas que presentan un rizado tridimensional en forma de lana, mediante un procedimiento que comprende la unión conjunta de dos ó más materiales termoplásticos que presentan diferentes contracciones, en relación de vaina y núcleo o colateral, se conoce merced a la patente estadounidense nº 2.439.815, transferida a la American Viscose Corporation; la patente japonesa nº 1024/1963, transferida a E.I. du Pont de Nemours and Co., etc.
- 20.
- 25.

- Sin embargo, no se ha conseguido obtener fibras compuestas que posean un suficiente valor comercial mediante uso de un procedimiento conocido y de una conocida combinación de polímeros en el hilado en húmedo de polímeros del
- 30.



del tipo acrilonitrilo, que usa un disolvente del tipo de ácido nítrico. Concretamente, las fibras compuestas producidas por un método convencional no son siempre satisfactorias en cuanto a sus propiedades opuestas a la formación de bolitas y en cuanto a profundidad de colores desarrollados en el tejido, aspectos que se consideran partes de importantes propiedades para la evaluación de productos comerciales.

5. La invención de la patente japonesa nº 9095/
10. /1967, transferida a Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha y relacionada con un método de producción de fibras compuestas, provistas de un componente específico consistente en acrilonitrilo, acrilato metílico ó metacrilato metílico y ácido metalil-sulfónico o éster sulfoalcohólico de ácido metacrílico y otros componentes específicos, consistente en
15. acrilonitrilo, acrilato metílico o metacrilato metílico, acrilamida y éster sulfoalcohólico de ácido metacrílico, mediante uso de un disolvente del tipo de ácido nítrico, ha resuelto los problemas anteriormente mencionados.

20. La presente invención tiene por objeto proporcionar un método de producción de fibras compuestas, dotadas de otras propiedades perfeccionadas, además de las obtenidas en la invención anteriormente mencionada. Concretamente, un objeto de la presente invención es proporcionar
25. un nuevo método de producción de fibras compuestas que presenten menos tendencia a la formación de pelusilla y de fibras fibriladas, ofreciendo además una gran tenacidad de rizos y alargamiento, tacto suave y excelente elasticidad.

30. Merced a los intensos estudios efectuados por el presente inventor para obtener fibras compuestas muy su-



periores en un procedimiento de hilado en húmedo mediante uso de un disolvente del tipo de ácido nítrico, se ha descubierto ahora que pueden obtenerse fibras compuestas dotadas de propiedades sorprendentemente superiores y de mayor valor comercial, mediante el método de la presente invención, del que se ofrecerá a continuación una descripción.

5.

De acuerdo con el método de la presente invención, se mezclan un copolímero A tricomponente, consistente en acrilonitrilo, acrilato metílico o metacrilato metílico y ácido metalil-sulfónico, que satisface las relaciones expresadas por las siguientes ecuaciones:

10.

$$v + 2,1 w - 18,23 < 0 \quad (1)$$

$$v + w - 7,95 = 0 \quad (2)$$

$$v + 0,02 w - 0,55 > 0 \quad (3) \text{ y}$$

15.

$$v + 0,01 w - 0,674 < 0 \quad (4)$$

(en las que v es el porcentaje en peso del ácido metalil-sulfónico y w es el porcentaje en peso de acrilato metílico ó metacrilato metílico, en el polímero tricomponente A.),

20.

y un copolímero tetracomponente B, consistente en acrilonitrilo, acrilato metílico o metacrilato metílico, acrilamida y ácido metalil-sulfónico, que satisface las relaciones expresadas por las siguientes ecuaciones:

$$x - 1,75 y - 19,45 < 0 \quad (5)$$

$$x - 3,3 y - 28,63 > 0 \quad (6)$$

25.

$$x - 0,0208 y - 0,4288 > 0 \quad (7)$$

$$x - 0,013 y - 0,6904 < 0 \quad (8)$$

$$t - u = y \quad (9)$$

$$u \geq 2 \quad (10) \text{ y}$$

$$x \leq v \quad (11)$$

30.

(en las que x es el porcentaje en peso de ácido metalil-



- sulfónico, y es la suma de los porcentajes en peso del acrilato o metacrilato metílicos y la acrilamida, t es el porcentaje en peso de acrilato metílico o metacrilato metílico y u es el porcentaje en peso de acrilamida, todo ello basado en el peso del copolímero tetracomponente B), para dar una mezcla copolímera C en la que el copolímero A ocupa una proporción comprendida entre el 25 y el 70 % en peso de dicha mezcla copolímera C y cuya composición entra dentro de los valores especificados para la composición del copolímero B, extrusionándose el copolímero A y la mezcla copolímera C desde una hilera común mediante uso de un disolvente del tipo de ácido nítrico, al objeto de formar fibras compuestas dotadas de sección transversal dispuesta en relación excéntrica (de vaina y núcleo ó colateral). Las resultantes fibras compuestas son sometidas a lavado con agua, estirado, secado, tratamiento térmico a 100-150°C, ulterior estirado a 1,1-1,5 veces su longitud original y ulterior tratamiento térmico para su relajación.
- 5.
- 10.
- 15.

- El método de la presente invención ofrece dos aspectos importantes. Uno de tales aspectos consiste en el uso de una mezcla copolímera como un componente de unión entre dos de ellos. Las fibras compuestas así producidas llegan a tener propiedades muy superiores a las de las obtenidas mediante la simple unión del copolímero A y el copolímero B, en el sentido de que la formación de pelusa es particularmente menor, la formación de fibras fibriladas es considerablemente reducida y la tenacidad de rizo y alargamiento son adicionalmente incrementados. Ni que decir tiene que la mejora de estas propiedades es un factor indispensablemente importante para elevar el valor comercial de las fibras.
- 20.
- 25.
- 30.



Las razones de la mejora anteriormente mencionada no se conocen exáctamente, pero se supone, como una de las razones, que cuando se usa una mezcla copolimera C que presenta los valores anteriormente definidos, como uno de los componentes de unión en el hilado en húmedo, en el que se usa un disolvente del tipo del ácido nítrico, la capacidad de hilado de las resultantes fibras compuestas es mejorada y, especialmente, la relación de estirado permisible en el momento del hilado se eleva y por consiguiente pueden obtenerse fibras superiores en cuanto a las características anteriormente señaladas, tras experimentar las operaciones de secado y tratamientos térmicos en húmedo.

El otro importante aspecto de la presente invención consiste en que, cuando las fibras compuestas obtenidas por el presente método se someten a lavado con agua, estirado y secado, y luego a tratamiento térmico en seco ó en húmedo a 100-150°C, ulterior estirado a 1,1-1,5 veces su longitud original tras calentarse a 110-170°C y ulterior tratamiento térmico de relajación a 100-170°C, pueden obtenerse productos superiores en cuanto a elasticidad, tacto suave, menor ensuciamiento y elevado valor comercial, además de las perfeccionadas características descritas en el párrafo anterior.

Seguidamente se expondrán las razones por las que ambos copolímeros A y B se definen como un componente de unión y por qué la proporción del copolímero A en la mezcla copolimera C es del orden del 25 al 75 % en peso.

Cuando las composiciones de ambos copolímeros A y B no caen dentro de los valores definidos por las ecuaciones (1) a (11) ó cuando se usa cloruro de vinilo, aceta



- to de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno ó similares en lugar de acrilato o metacrilato metilicos, aún cuando las condiciones definidas por las ecuaciones antes expuestas sean satisfechas, no pueden obtenerse fibras compuestas satisfactorias, en lo que respecta a su propiedad contraria a la formación de bolitas, capacidad de teñido, de unión de los dos componentes, etc. Además, cuando se usa un monómero que contiene un grupo de ácido sulfónico que no sea el ácido metalil-sulfónico, no pueden obtenerse resultados satisfactorios, particularmente en lo que respecta a capacidad de teñido.

- (1) Con referencia a cada uno de los componentes copolímeros A y B:
- 1.- Cuando no se satisfacen la ecuaciones (1) y (5), se producen unos excesivos rizos naturales. Debido a ello, el tacto resulta peor y más basto y además la contracción se hace excesivamente elevada, no pudiéndose obtener productos comerciales superiores.
 - 2.- Cuando no se satisfacen las ecuaciones (2) y (6), el tacto de las resultantes fibras se torna rígido y con frecuencia se producen fibras fibriladas.
 - 3.- Cuando no se satisfacen las ecuaciones (3) y/o (7), el tono del color empeora y con frecuencia aparecen manchas de teñido.
 - 4.- Cuando no se satisfacen las ecuaciones (4) y/u (8), la capacidad de estirado en el momento del hilado empeora más aún y se reducen las resistencias tensil, a los rizos y a los nudos, como asimismo los alargamientos.
 - 5.- Cuando no se satisface cualquiera de las ecuaciones (1) y (5), en algunos casos se crean excesivos



números de rizos naturales en las fibras compuestas y la formación de bolitas resulta excesiva o, por el contrario, en otros casos los números de rizos naturales resultan excesivamente bajos. En cualquier caso, sólo pueden obtenerse productos de inferior tacto.

5.

6.- Cuando no se satisface cualquiera de las ecuaciones (2) y (6), en algunos casos se crean excesivos números de rizos naturales, pueden formarse bolitas o, por el contrario, en otros casos los números de rizos naturales resultan excesivamente pequeños, como en el caso precedente. En cualquier caso, sólo pueden obtenerse productos de tacto inferior.

10.

7.- Cuando no se satisface la ecuación (10), se reduce el poder de los resultantes rizos naturales y en consecuencia disminuye la elasticidad de los productos comerciales obtenidos mediante estas fibras compuestas.

15.

8.- Cuando no se satisface la ecuación (11), la propiedad de desarrollo de color después del teñido es deficiente y con frecuencia aparecen manchas de teñido.

20.

(2) Constituye un aspecto característico del presente método el que se use una mezcla copolímera C como un componente de las fibras compuestas, preparándose dicha mezcla copolímera C de tal manera que el copolímero A ocupe del 25 al 75 % en peso de tal mezcla C, pero si esta relación de mezclado no presenta los valores citados, no podrá obtenerse la mencionada eficacia en lo que respecta al uso de la mezcla copolímera C, que constituye la más importante característica.

25.

Además, si la composición de la mezcla copolímera

30.

C queda fuera de los valores definidos a propósito del co-



polímero B, los inconvenientes aportados por el polímero B al sistema de fibras compuestas descrito en el apartado (1) serán aportados igualmente al sistema de la mezcla copolímera C.

5. Cada uno de los copolímeros A y B que constituyen fibras compuestas que tienen una mezcla copolímera como uno de sus componentes, puede polimerizarse por un procedimiento conocido. Por ejemplo, puede polimerizarse en agua ó en un disolvente de un compuesto orgánico mediante el uso de 2,2'-azobisisobutironitrilo, peróxido de benzoilo ó ácido hidroxinitrilo-sulfónico sulfito ácido, etc., como inicia dor de polimerización en el procedimiento de polimerización en emulsión, suspensión o solución.

10. La temperatura adecuada de polimerización es ordinariamente del orden de 0 a 70°C. Puede utilizarse cualesquiera procedimientos de polimerización continuos y semicontinuos. Además, puede añadirse un auxiliar de polimerización, tal como mercaptano o similar.

15. El ácido metalil-sulfónico puede usarse en la forma de su sal.

20. Como solución acuosa de ácido nítrico concentrado, se usa como disolvente en el método de la presente invención una solución acuosa purificada de ácido nítrico, de la que se elimina en la mayor medida posible el ácido nitroso.

25. La concentración de ácido nítrico es ordinariamente del orden del 66 al 75 % en peso. Mediante el uso de ácido nítrico que tenga tal concentración, se disuelven los polímeros de tipo acrílico.

30. Además, como baño de coagulación, se usa la solución acuosa purificada de ácido nítrico anteriormente meneio

24 JUL 1954



nada, con una concentración del 28 al 40 % en peso.

Es preferible que el ácido nítrico purificado se use a una temperatura inferior a 0°C, tanto en el caso de un disolvente como en el de un coagulante. En cuanto a la proporción de unión de los componentes de los copolímeros A y C, las proporciones de 40/60 - 60/40 son preferibles.

5.

Un dibujo adjunto, de la presente descripción muestra una vista esquemática de una sección transversal vertical de un ejemplo de hilera usada en la práctica de la presente invención. A efectos de claridad, sólo se describirá el principio de su funcionamiento.

10.

La placa superficial 1 de la hilera está firmemente fijada a la base 3 de la hilera que se extiende en su parte posterior, mediante un perno 2.

15.

En los espacios 4 y 7 y en los espacios 5 y 6 se introducen, respectivamente, dos clases de soluciones hilables, cada una de las cuales contiene diferentes polímeros. La soluciones hilables de 4 y 5 son enviadas a un espacio 8 y las soluciones hilables de 6 y 7 a un espacio 9 y extrusionadas desde los orificios hiladores 10 y 11, respectivamente,

20.

en un baño de coagulación exterior, para formar la configuración de las fibras compuestas. En este momento, se introduce en la parte exterior de los espacios 8 y 9 la solución hilable enviada desde los espacios 4 y 7 y en la

25.

parte interior de los espacios 8 y 9 la solución hilable enviada desde los espacios 5 y 6 y cuando ambas soluciones hilables son extrusionadas desde los orificios 10 ó 11, se unen como si lo fuesen en forma de bimetálico para constituir un filamento de fibras compuestas. Independientemente de

30.

ello, es posible preparar fibras compuestas que presenten



una construcción de vaina y núcleo, cambiando la hilera. También es posible producir la sección transversal de las fibras de manera que presente cualquier forma determinada, tal como circular, plana ó de otra forma. Incluso en el caso del tipo bimetal, la sección transversal de las fibras compuestas puede presentar con frecuencia una forma intercalada en cierto modo.

5. A continuación se ofrecen ejemplos a título ilustrativo de la presente invención y de su eficacia, pero deberá entenderse que tales ejemplos no se ofrecen con carácter limitativo. Todos los porcentajes y relaciones son en peso.

EJEMPLO 1.

15. Un copolímero A consistente en un 91,2 % de acrilonitrilo, un 8,3 % de acrilato metílico y un 0,5 % de metalilsulfonato sódico, y un copolímero B consistente en un 90,3 % de acrilonitrilo, un 2,9 % de acrilato metílico, un 6,5 % de acrilamida y un 0,3 % de metalilsulfonato sódico, son respectivamente disueltos en solución acuosa de ácido nítrico al 65 %, a 0°C, para preparar soluciones hilables, cada una de ellas de una viscosidad de 800 poises. Estas dos clases de soluciones hilables fueron extrusionadas desde una hilera común en un baño de coagulación de una solución acuosa al 30 % de ácido nítrico a 0°C y en una proporción de unión de los dos componentes polímeros de 1:1, para producir fibras compuestas, que fueron luego sometidas a lavado con agua, estirado, secado y posteriormente a tratamiento térmico en húmedo a 110°C (las resultantes fibras compuestas se denominarán fibras compuestas α).

20. Luego el citado copolímero A y el copolímero C,

25.

30.



- consistente en un 90,75 % de acrilonitrilo, un 5,6 % de acrilato metílico, un 3,25 % de acrilamida y un 0,4 % de metalil sulfonato sódico, que se obtuvo mezclando el copolímero A y el copolímero B en las proporciones de 50:50, fueron igualmente sometidos a hilado compuesto con una relación de unión de 1:1 y, tras las mismas operaciones de tratamiento del caso precedente, se produjeron fibras compuestas (cuyas resultantes fibras compuestas se denominarán en adelante fibras compuestas β).
5. Cada una de las resultantes fibras compuestas fué cortadas sesgadamente en fibras de una longitud de 64 a 127 mm, para preparar hilos de 2/36 Nm (número métrico del hilo), comparándose las propiedades físicas de los filamentos y la calidas de los hilos. Los resultados de la comparación se muestran en la siguiente tabla. Las fibras compuestas β fueron superiores a las fibras compuestas α .
- 10.
- 15.

Monofilamento	Fibras compuestas (Ejemplo comparativo)	Fibras compuestas (Ejemplo de esta invención)
Denier	3,0 d	3,0 d
Ténacidad en seco	2,7 g/d	2,8 g/d
Alargamiento en seco	36 %	43 %
Tenacidad de los rizos	2,4 g/g	3,4 g/d
Alargamiento de los rizos	30 %	41 %
Formación de fibras fibriladas	Muchas en cierta medida.	Pocas.
Pelusa de los hilos	Muchas en cierta medida.	Pocas.



EJEMPLO 2.

Se prepararon los copolímeros A y B, que presentaban las composiciones a continuación expuestas, y luego se preparó una mezcla copolimérica C, mezclando los copolímeros A y B en varias relaciones de mezclado A/B. El copolímero A y la mezcla polimérica C fueron respectivamente disueltos en solución acuosa al 70 % de ácido nítrico, para dar soluciones hilables que tenían de 800 a 900 poises. Las resultantes soluciones hilables fueron sometidas a hilado compuesto extrusionándola en solución acuosa al 30 % de ácido nítrico con una relación de unión de 1:1 y los resultantes filamentos fueron sometidos a lavado con agua, estirado secado, tratamiento térmico en húmedo a 120°C y tratamiento con un turbo-clasificador. Así, se prepararon hilos de 2/48 Nm y filamentos de denier 3. Las principales condiciones del citado procedimiento y las propiedades físicas de las resultantes fibras compuestas se muestran en la siguiente tabla.

Ejemplos de esta invencion.

			<u>Ejemplo comparativo</u>
Composición del copolímero A %	AN/AM/AA/MSS 91,2/8,4/-/0,4	AN/AM/AA/MSS 91,2/8,4/-/0,4	AN/AM/AA/MSS 91,2/8,4/-/0,4
Composición del copolímero B %	AN/AM/AA/MSS 89,6/5/5/0,4	AN/AM/AA/MSS 90,3/6,0/3,3/0,4	AN/AM/AA/MSS 90,6/5,8/3,2/0,4
Relación de mezclado de A/B	50/50	25/75	20/80
Composición de la mezcla polimérica C %	AN/AM/AA/MSS 90,4/6,7/2,5/0,4	AN/AM/AA/MSS 90,5/6,6/2,5/0,4	AN/AM/AA/MSS 90,3/6,7/2,6/0,4

14 JUL 1963

Símbolo de fibras compuestas	Fibras compuestas γ	Fibras compuestas ξ	Fibras compuestas ϵ
Relación máxima de estirado (veces)	12,8	11,0	6,3
Denier (d)	3,0	3,0	3,0
Alargamiento en seco (%)	41	36	24
Tenacidad en seco (g/d)	2,9	2,6	1,7
Tenacidad de rizos (g/d)	3,0	2,8	1,4
Alargamiento de rizos (%)	39	35	19
Turbo-hilacha (g/kg)	0,4	1,1	5,9
Pelusa	Pocas	Pocas	Muchas en cierta medida
Tacto	Suave y bueno	Suave y bueno	Rígido y basto



AN: Acrilonitrilo;
 AM: Acrilato metílico;
 AA: Acrilamida;
 MSS: Metalil-sulfonato sódico.

(Estas abreviaturas se usan en los siguientes ejemplos).

25. Como es evidente por los resultados antes indicados, las fibras compuestas según la presente invención son muy superiores.



EJEMPLO 3.

- Se prepararon los copolímeros A y B con las composiciones a continuación indicadas y luego se preparó una mezcla copolimera C mezclando los copolímeros A y B en varias relaciones de mezclado A/B. El copolímero A y la mezcla copolimera C fueron respectivamente disueltos en solución acuosa al 65 % de ácido nítrico, para dar soluciones hilables de 800 a 900 poises. Las resultantes soluciones hilables fueron sometidas a hilado compuesto extrusionándolas en solución acuosa al 30 % de ácido nítrico con una relación de unión de 1:1. Los resultantes filamentos fueron sometidos a lavado con agua, estirado, secado, tratamiento térmico en húmedo a 125°C y cortados sesgadamente en fibras de filamentos de denier 3, con una longitud de 70 a 130 mm. Así se produjeron hilos de 2/48 Nm.
- 5.
 - 10.
 - 15.

Cada una de las principales propiedades físicas se muestra en la siguiente tabla:

	Ejemplo comparativo AN/AM/AA/MSS	Ejemplo de esta invención, AN/AM/AA/MSS.
Composición del copolímero A (%)	91,1/8,4/-/0,5	91,1/8,4/-/0,5
Composición del copolímero B (%)	89,5/-/10/0,5	89,8/2,7/7/0,5
Relación de mezclado de A/B	80/20	70/30
Composición de la mezcla polimera C (%)	90,8/6,7/2/0,5	90,7/6,7/2,1/0,5
Símbolos de fibras compuestas.	Fibras compuestas <u>l</u>	Fibras compuestas <u>n</u>

Relación máxima de estirado (veces)	6,7	11,2
Tenacidad en seco (g/d)	1,9	2,9
Alargamiento en seco (%)	23	40
Tenacidad en rizos (g/d)	1,4	3,1
Alargamiento de rizos (%)	17	36
Hilacha de carda	Mucha	Poca
Pelusa	Mucha	Poca
Tacto	Rígido y rasposo	Suave y bueno



1969

15. Como es evidente por los resultados antes indicados, las fibras compuestas de la presente invención son muy superiores.

EJEMPLO COMPARATIVO 1.

20. Se prepararon copolímeros A y B que tenían composiciones a continuación indicadas y se mezclaron en una relación de 50/50 para dar una mezcla polímera C. El copolímero A y la mezcla polímera C fueron respectivamente disueltos en solución acuosa al 68 % de ácido nítrico a -2°C, para dar una solución hilable de 700 a 800 poises. Estas soluciones hilables fueron sometidas a hilado compuesto extrusionándolas en solución acuosa al 30 % de ácido nítrico

25. a través de una hilera que tenía 10.000 orificios de 0,08 mm de diámetro. Los resultantes filamentos fueron sometidos a lavado con agua, estirado, secado y tratamiento térmico en húmedo a 120°C. Así, se prepararon fibras compuestas que constaban de monofilamentos de denier 3. Estas fibras compuestas se compararon con fibras compuestas producidas en

30.



el ejemplo 1 (de acuerdo con el método de la presente invención).

Composiciones de copolímeros y mezclas polímeras.

		Composición del copolímero A %			Composición del copolímero B %			
		AN/	AM/	MSS	AN/	AM/	AA/	MSS
<u>θ</u>	Fibras compuestas	89,5	10	0,5	87,5	6	6	0,5
<u>υ</u>	" "	93,5	6	0,5	87,5	6	6	0,5
<u>κ</u>	" "	91,5	8	0,5	87,5	6	6	0,5
<u>λ</u>	" "	93,5	6	0,5	91,5	2	6	0,5
<u>μ</u>	" "	91,7	8	0,3	87,8	6	4	0,2
<u>ς</u>	" "	91,5	8	0,5	89,8	3	7	0,2
<u>ξ</u>	" "	91,0	8	1,0	89,2	6	4	0,8
<u>ο</u>	" "	91,6	8	0,4	89,5	3	7	0,5
<u>π</u>	" "	91,5	8	0,5	89,5	8	2	0,5

		Composición de la mezcla polímera C (%)				Ecuaciones insatisfechas entre las de (1) a (11).
		AN/	AM/	AA/	MSS	
<u>θ</u>	Fibras compuestas	89,0	8	3	0,5	(1)', (5)
<u>υ</u>	" "	90,5	6	3	0,5	(2), (5)
<u>κ</u>	" "	89,5	7	3	0,5	(5)
<u>λ</u>	" "	92,5	4	3	0,5	(2), (6)
<u>μ</u>	" "	90,75	7	2	0,25	(3), (7)
<u>ς</u>	" "	90,65	5,5	3,5	0,35	(7)
<u>ξ</u>	" "	90,1	7	2	0,9	(8)
<u>ο</u>	" "	90,55	5,5	3,5	0,45	a (11)
<u>π</u>	" "	90,5	8	1	0,5	a (10)

=====



Resultados de comparaciones con fibras compuestas

Fibras compuestas e k .

5. (1) Se produjeron demasiados rizos naturales en la operación de producción de fibras crudas y no se formaron mechas uniformes.

(2) Se hizo un suéter de hilos de 2/36 Nm y se sometió a ensayo de estabilidad dimensional mediante lavado. Como resultado, era notablemente suelto y flojo en comparación con el suéter producido con fibras compuestas B.

10. Fibras compuestas U .

(1) El tejido tricotado resultó muy rígido debido a una excesiva diferencia de contracción térmica entre los componentes A y C y a unos rizos demasiados pequeños en las fibras compuestas.

15. (2) Fue difícil de producir fibras compuestas dotadas de rizos uniformes naturales, con buena reproducibilidad.

Fibras compuestas 7 .

20. (Comparaciones de datos sobre propiedades físicas)

	<u>Fibras compuestas.</u>	<u>Fibras compuestas.</u>
	<u>7</u>	<u>B</u>
	<u>3</u>	<u>3</u>
Denier (d)		
Relación máxima de estirado (veces)	6,7	12,1
25. Tenacidad en seco (g/d)	1,8	2,8
Alargamiento en seco (%)	24	43
Tenacidad en rizos (g/d)	1,1	3,4
Alargamiento de rizos (%)	21	41
% de debilitamiento durante 1 hora (%)	43	53
30. Fenómenos de fibrilación	notable	ninguno



Fibras compuestas

Los porcentajes de debilitamiento de estas fibras compuestas durante 1 hora se compararon con el de las fibras compuestas :

5.	Fibras compuestas	<u>B</u>	53 %
	" "	<u>u</u>	39 %
	" "	<u>J</u>	41 %

Las fibras compuestas u y J eran deficientes en cuanto a intensidad de grado de teñido. Esto tuvo por resultado una marcada inferioridad del valor comercial. Además, se produjeron manchas de teñido en cierta medida.

Fibras compuestas S

	Fibras compuestas <u>S</u>	Fibras compuestas <u>D</u>
15. Relación máxima de estirado (veces)	7,0	12,1
Tenacidad en seco (g/d)	2,1	2,8
Alargamiento en seco (%)	31	43
Tenacidad de rizos (g/d)	1,8	3,4
Alargamiento de rizos (%)	27	41

20. Fibras compuestas o

Las fibras cortas teñidas presentaban manchas de teñido (es decir, partes salpimentadas, todavía no teñidas) y su valor comercial era muy bajo.

Fibras compuestas r

25. Fibras cortadas sesgadamente de fibras compuestas y fueron respectivamente teñidas por medio de la máquina teñidora Overmaier y convertidas en hilos de 2/36 Nm. Fueron abultados estos hilos mediante tratamiento térmico a 100°C durante 30 minutos. El porcentaje de contracción y

30. ondulamiento de cada hilo, debido a la creación de rizos des



pués del abultamiento, fueron como sigue:

	<u>Fibras compuestas.</u>	<u>Porcentaje de contracción</u>	<u>Ondulamiento</u>
		$\frac{10}{(S)} \cdot 100$	$\frac{10}{(Z)} \cdot 100$
5.	<u>C</u>	7 %	4,5 %
	<u>B</u>	22 %	17 %

Como es evidente por los resultados comparativos antes indicados, puede verse claramente que cuando la composición de fibras compuestas queda fuera de los valores definidos en la presente invención, se degradan las propiedades físicas de las resultantes fibras compuestas.

EJEMPLO 4.

Un copolímero A consistente en un 91,1 % de acrilonitrilo, un 8,4 % de acrilato metílico y un 0,5 % de metalil-sulfato sódico, y un copolímero B consistente en un 90,1 % de acrilonitrilo, un 2,8 % de acrilato metílico, un 6,6 % de acrilamida y un 0,5 % de metalil-sulfonato sódico, fueron respectivamente disueltos en solución acuosa al 65 % de ácido nítrico que contenía un 0,0005 % de ácido nitroso a 0°C, para dar soluciones hilables, cada una de ellas de una viscosidad de 800 poises. Estas soluciones hilables fueron sometidas a hilado compuesto con una proporción de unión de 1:1, extrusionándolas en una solución acuosa al 33 % de ácido nítrico a 0°C, a través de una hilera que tenía 10.000 orificios de 0,08 mm de diámetro y los resultantes filamentos fueron lavados con agua, estirados, secados y luego sometidos a tratamiento térmico en húmedo, en una atmósfera de vapor de agua a 110°C (las resultantes fibras compuestas se denominarán fibras compuestas P).



Luego, el copolímero A citado y un copolímero C obtenido mediante mezcla del copolímero A con el copolímero B en la proporción de 50:50 y que contenía un 90,6 % de acrilonitrilo, un 5,6 % de acrilato metílico, un 3,3 % de acrilamida y un 0,5 % de metalil-sulfonato sódico, se sometieron a hilado compuesto con una relación de unión de 1:1 y los resultantes filamentos fueron sometidos igualmente a tratamiento térmico en húmedo en una atmósfera de vapor de agua a 110°C, después de su lavado con agua, estirado y secado (las resultantes fibras compuestas se denominarán fibras compuestas 6').

Las fibras compuestas 6' fueron estiradas 1,29 veces su longitud original bajo calentamiento en seco a 97°C y sometidas a tratamiento térmico de relajamiento a 105°C (las resultantes fibras compuestas se denominarán fibras compuestas 7).

Estas fibras compuestas fueron cortadas sesgadamente en fibras de una longitud de 64 a 127 mm y se produjeron hilos de 2/36 Nm de fibras cortadas.

Los resultados de la comparación de propiedades entre cada fibra compuesta y los hilos se muestran en la siguiente tabla:

	Ejemplo comparativo Fibras compuestas <u>6'</u> .	Ejemplos de la presente invención	
		Fibras compuestas <u>6'</u> .	Fibras compuestas <u>7</u> .
25. Denier (d)	2,9	3,1	2,9
Tenacidad en seco (g/d)	2,8	2,7	2,9
Alargamiento en seco (%)	35	40	44
30. Tenacidad de rizos (g/d)	2,7	2,6	2,9



Alargamiento de rizos (%)	30	36	41
Fibrilación	mucha	poca	poca
Pelusa de hilos	mucha en cierta medida.	poca	poca

5.

Abultamiento (cm)	10,5	7,2	10,7
-------------------	------	-----	------

Es evidente por la anterior comparación que las fibras compuestas de la presente invención son muy superiores.

10. La medición de la tenacidad de rizos, alargamiento, repulsión elástica, tacto, porcentaje de contracción $\frac{5}{200}$ y ondulación $\approx \frac{10}{200}$ de las fibras compuestas de la presente invención, se efectuó de acuerdo con los siguientes métodos:

Tenacidad de rizos: Ensayos de resistencia tensil JIS L-1069-1964 de fibras.

15.

Fuerza repulsiva elástica: Se cargaron 100 g de fibras compuestas (fibras cortadas) en un cilindro medidor que tenía aproximadamente 8,3 cm de diámetro; luego se midieron la altura, g cm, un minuto después de colocar una carga inicial de 100 g, luego la altura, f cm, un minuto después de colocar una carga de 1000 g, y luego la altura, g cm, un minuto después de devolver la carga al valor inicial, respectivamente, y la altura de g cm se tomó como medida del abultamiento y fuerza repulsiva elástica.

20.

25.

Tacto: Conclusión tomada por la crítica y juicio de 13 expertos.



Porcentaje de contracción: $\left\{ s_{200}^{10} : s_{200}^{10} = \frac{l_{200} - l_{10}}{l_{200}} \times 100 (\%) \right.$

5. Ondulación: $\left\{ z_{200}^{10} : z_{200}^{10} = \frac{l_{200} - l_{10}}{l_{200}} \times 100 (\%) \right.$

10. donde l_{200} es una longitud de fibra bajo una carga de 200 mg/d antes del tratamiento térmico; l_{10} , es una longitud de fibra bajo una carga de 10 mg/d después del tratamiento térmico; y l_{200} , es una longitud de fibra bajo una carga de 200 mg/d después del tratamiento térmico.

Traducción de JISL-1069-1964 (extracto)

15. Condición standard del ambiente de ensayo: temperatura, $20 \pm 2^\circ\text{C}$; humedad relativa, $65 \pm 2 \%$.

Preparación de la muestra.- Las líneas de sección (la distancia de los espacios es de 20 mm, pero cuando las fibras son demasiado cortas, puede ser de 10 mm) se preparan como se indica en la figura 1 sobre una adecuada tira de papel. Cada fibra se coloca en cada sección en estado sueltamente hilado y ambos extremos se fijan mediante adhesivo.

25. En el caso de resistencia a los nudos y resistencia a los rizos, se colocan nudos y rizos, preliminarmente preparados, en la parte media de la sección.

Número de ensayo: normalmente 30.

Método de ensayo: Se retiene una muestra monofilamentosa con las morsazas de un ensayador de resistencia tensil de

30. hilos y se rompe la tira de papel cerca de la mordaza superior



1969

Tras la supresión del relajamiento y la ondulación por una carga inicial, se efectúan ensayos mediante una de las siguientes condiciones. Se miden las resistencias (g) y alargamiento (mm) en el punto de rotura.

- 5. Cálculo: Se calculan los valores medios de resistencias en el punto de rotura y se expresan por g por denier exacto (hasta dos cifras decimales). Los alargamientos se expresan por el porcentaje de alargamiento en el punto de rotura (ó alargamiento a la máxima resistencia) con relación a la longitud de las fibras entre las mordazas.

	<u>Clase de ensayador.</u>	<u>Distancia entre las mordazas.</u>	<u>Velocidad de tracción.</u>
	Ritmo constante de desplazamiento.	20 mm	20 + /mm/min
15.	Ritmo constante de carga	20 mm	(Velocidad de carga mediante la cual se efectúa la capacidad total de carga en 1 minuto.
20.	Ritmo constante de extensión de la muestra	20 mm	(Velocidad de alargamiento del 100 % ó 50 % aproximadamente de la distancia entre mordazas durante 1 minuto.

Resistencia de rizos.

- 25. Tiempo standard: Bajo las condiciones anteriormente mencionadas, la retención se efectúa de tal manera que los rizos lleguen al punto medio de las mordazas.

Se miden las resistencias (g) de los rizos y se expresan por sus valores medios.



Tiempo de humectación: Las muestras se colocan en un recipiente y se sumergen durante un tiempo prescrito * en agua destilada (20 ± 2°C). Después de humedecerse suficientemente, se miden las resistencias (g) de los rizos, como en el tiempo standard).

5. * Tiempo de inmersión: Más de 1 minuto para seda, lana, rayón, fibras de acetato y más de 3 minutos para algodón, cáñamo y fibras sintéticas.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza de invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en
15. el Japón, con fecha 8 de mayo de 1968, nº 30246/1968, accogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: Procedimiento de producción de fibras compuestas del tipo acrilonitrilo; caracterizándose por lo siguiente:
- 20.

25. 1.- Procedimiento de producción de fibras compuestas del tipo acrilonitrilo, caracterizado porque comprende mezclar un copolímero tricomponente A, consistente en acrilonitrilo, acrilato metílico ó metacrilato metílico y ácido metalil-sulfónico, que satisface las condiciones señaladas por las siguientes ecuaciones:

30.

$$\begin{aligned}
 v + 2,1 w - 18,23 &< 0 && (1) \\
 v + w - 7,95 &> 0 && (2) \\
 v + 0,02 w - 0,55 &> 0 && (3) \text{ y} \\
 v + 0,01 w - 0,674 &< 0 && (4)
 \end{aligned}$$



en las que y es el porcentaje en peso de ácido metalil-sulfónico y w es el porcentaje en peso de acrilato metílico ó metacrilato metílico, respectivamente, en el copolímero A,

5. y un copolímero tetracomponente B, consistente en acrilonitrilo, acrilato metílico ó metacrilato metílico, acrilamida y ácido metalil-sulfónico, que satisface las condiciones indicadas por las ecuaciones siguientes:

$$x \pm 1,75 y - 19,45 < 0 \quad (5)$$

$$x \pm 3,3 y - 28,63 > 0 \quad (6)$$

10. $x + 0,0208 y - 0,4288 > 0 \quad (7)$

$$x \pm 0,013 y - 0,6904 < 0 \quad (8)$$

$$t + u = y \quad (9)$$

$$u \geq 2 \quad (10)$$

$$x \leq v \quad (11)$$

15. en las que x es el porcentaje en peso de ácido metalil-sulfónico, y es la suma del porcentaje en peso de acrilato metílico ó metacrilato metílico y el porcentaje en peso de acrilamida, t es el porcentaje en peso de acrilato metílico ó metacrilato metílico y u es el porcentaje en peso de acrilamida,

20. respectivamente, en el copolímero B, de tal manera que la proporción de A ocupe del 25 al 75 % en peso de la resultante mezcla copolímera C, cuya composición entra dentro de la gama de condiciones para la composición del copolímero B, y extruir el copolímero A y la mezcla copolímera C desde una hilera común, para formar fibras compuestas que presenten una disposición excéntrica en sección transversal, mediante uso de un disolvente del tipo de ácido nítrico.
- 25.

30. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque las fibras compuestas resultantes, se someten a lavado con agua, estirado, secado, tratamiento térmico, es-



tirado en 1,1 a 1,5 veces y ulterior tratamiento térmico de relajación.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el tratamiento térmico se efectúa a una temperatura del orden de 100 a 150°C.

10. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente del tipo de ácido nítrico está constituido por el 66 al 75 % de ácido nítrico liberado de ácido nitroso en la mayor medida posible, y la extrusión del copolímero A y de la mezcla copolímera C se efectúa en un baño de coagulación del 28 al 40 % de ácido nítrico liberado de ácido nitroso en la mayor medida posible.

15. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción de unión entre el copolímero A y la mezcla copolímera C en las fibras compuestas es del orden de 40/60 a 60/40.

20. 6.- Procedimiento de producción de fibras compuestas del tipo acrilonitrilo; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria y en el dibujo adjunto.

Esta memoria consta de veintisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA

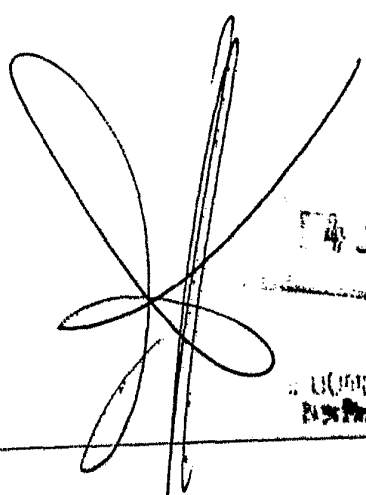
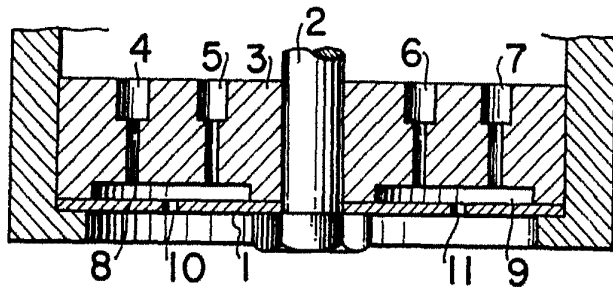
74 JUL. 1969

J. GOMEZ ACEBO Y MODER
D. P. Fianza: J. F. Hernández Ruiz

BOCALA



14 JUL 1939
366949



14 JUL 1939

LUIS ACEBO Y P...
F... ..