

P.- 43.282

Case No F-1656E



373892

Memoria descriptiva

373892

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>D-01</u>
SUBCLASE <u>E</u>

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: "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR FIBRAS ACRILICAS CONJUGA
DAS POR HILADO EN HUMEDO"

(Clase Internacional D01f)

20.11.69.



La presente invención se refiere a una mejora en la producción de fibras acrílicas conjugadas que tienen rizos helicoidales tridimensionales latentes.

5 Es bien sabido que las fibras conjugadas (a veces llamadas "fibras compuestas"), hechas disponiendo al menos dos clases de componentes (polímeros) formadores de fibra, diferentes en cuanto al comportamiento de encogimiento térmico, de forma excéntrica o estratificada a lo largo de toda la longitud, en la dirección axial de la
10 fibra, son usadas extensamente debido a sus notables volumen y elasticidad, basados en el desarrollo de rizos helicoidales tridimensionales por diferencia de encogimiento térmico entre los componentes que constituyen la fibra. Sin embargo, también es sabido que en el caso de que se
15 desarrolle en dichas fibras conjugadas un exceso de rizos helicoidales, se hará difícil su manipulación en la operación de formación de hilo u operación de producción de tela de punto subsiguientes.

Por ejemplo, cuando las fibras conjugadas en
20 que se han desarrollado rizos helicoidales que exceden de un intervalo deseable han de ser cardadas en una máquina de cardar, frecuentemente tendrá lugar el fenómeno de que las fibras se arrollan en el cilindro o peinador, lo que no solo hace difícil la operación de cardar, sino que también
25 bién forma gran cantidad de botones o gruesos en el velo cardado y, por tanto, se causarán dificultades que no pueden ser ignoradas con objeto de mejorar la calidad de la fibra. Además, es bien sabido que un hilo hecho de tales fibras conjugadas perderá una parte de los rizos helicoidales tridimensionales, y perjudicará al volumen o a la es

30
20.11.69.



estabilidad dimensional durante la operación de hilado (formación de hilo) o la operación de preparación de tejido o de tejido de punto.

Para superar estas dificultades se ha sugerido, por ejemplo, (1) un método en el que se inhibe el desarrollo de rizos helicoidales tridimensionales en la operación de producción de fibras conjugadas, y, después de haberse formado un hilo o una tela tejida o de punto, es tratado después térmicamente, de manera que se puedan desarrollar bien rizos helicoidales; y (2) un método en el que unas fibras conjugadas, en las que se han desarrollado rizos helicoidales desarrollados en la operación de producción de fibra, son estiradas de nuevo o sometidas a tensiones, de manera que los rizos se hagan latentes en los materiales de fibra. Como método (1), más particularmente, se conoce un método en el que dos clases de sustancias termoplásticas, diferentes en cuanto a temperatura de encogimiento, son extruídas simultáneamente por un orificio común, formando un filamento que luego es estirado y después es hecho no plástico por secado o similar, mientras es mantenido en estado bajo tensión (patente EE.UU. nº 2.439.815). Como métodos pertenecientes a (2) se pueden enumerar, por ejemplo, aquellos mencionados en las patentes británicas nº 1.027.018 y 1.044.471. Así, en la patente británica nº 1.027.018 se sugiere un método en el que dos o más clases de polímeros diferentes en cuanto a encogimiento térmico, y consistentes cada una principalmente en acrilonitrilo, son extruídas de forma compuesta a través de un orificio común, formando una fibra compuesta que es estirada y soltada, y luego es estirada de nuevo bajo cierre

30
20.11.69.



tas condiciones de temperatura.

5 Sin embargo, en el primer método (1) existe la desventaja de que la deformación de la estructura cristalina, producida dentro de la fibra por el estiramiento, no será eliminada sustancialmente en la operación de producción de fibra, y por tanto no se puede esperar, de hecho, obtener fibras acrílicas conjugadas que tengan una calidad de fibra favorable.

10 Además, en el segundo método (2), el tratamiento de nuevo estiramiento o sumisión a tensiones, para comunicar rizos helicoidales tridimensionales latentes a las fibras acrílicas conjugadas, se efectúa en una operación diferente o separada de la operación de relajación, y por tanto es necesario proporcionar tal aparato especial de estiramiento (por ejemplo un turboclasificador o convertidor Pacific), y por tanto el procedimiento es complicado. Además, las fibras acrílicas conjugadas así obtenidas tienen una capacidad residual de encogimiento, y que dará perjudicada la estabilidad dimensional del producto, tal como hilo o tela de punto o tejida, hecho de dichos materiales de fibra. Particularmente, cuando en la operación de sumisión a tensiones o de nuevo estiramiento la temperatura es mayor de 100°C, no solo habrá que aplicar una gran restricción a las condiciones de tratamiento en las operaciones subsiguientes, incluyendo la operación de tinción, sino que, también, el subsiguiente desarrollo de los rizos helicoidales tridimensionales se hará no uniforme, y será notable la reducción de estabilidad dimensional, basada en el encogimiento residual.

30
20.11.69.

Por tanto, un objeto de la invención es proporcionar

373892



cionar un procedimiento para producir fibras acrílicas conjugadas que tienen rizos helicoidales tridimensionales latentes, pero sustancialmente ninguna capacidad residual de encogimiento.

5 Otro objeto de la presente invención es combinar una operación de tratamiento térmico relajador y una operación de extracción de filamento, en un procedimiento para producir fibras acrílicas conjugadas, de manera que el procedimiento pueda ser acortado y simplificado, y se
10 pueda comunicar a las fibras acrílicas conjugadas una capacidad latente deseable de formación de rizos, sin adoptar operaciones de nuevo estiramiento a una temperatura mayor de 100°C.

Otro objeto diferente de la presente invención es hallar condiciones de tensión y temperatura deseables para ser aplicadas a fibras acrílicas conjugadas, en la
15 operación de extracción de las mismas.

Otros objetos de la presente invención se harán claros a partir de la siguiente descripción.

20 Se ha hallado que la capacidad residual de encogimiento de fibras acrílicas conjugadas que tienen capacidad latente de formación de rizos estará notablemente influenciada por la magnitud de la tensión y la temperatura de calentamiento aplicada a un filamento, cuando el filamento es extraído de la operación de tratamiento térmico
25 relajador, y que la magnitud de dicha tensión puede estar representada por la correlación entre el contenido de acrilonitrilo en el componente de alto encogimiento que forma las fibras acrílicas conjugadas, y la temperatura de extracción del filamento tras el tratamiento térmico relaja
30

20.11.69.



dor.

5 También se ha hallado que para hacer desaparecer rizados helicoidales tridimensionales de fibras acrílicas conjugadas, tratadas térmicamente en estado de relajación, y para hacer latentes los rizados helicoidales, es necesario aplicar a las fibras tratadas térmicamente en relajación una tensión requerida para dejar algunos de los rizados helicoidales tridimensionales de las fibras acrílicas conjugadas, o para mantener las fibras casi rectas.

10 También se ha hallado que el valor de dicha tensión se debe determinar de manera que no se dé acción sustancial de estiramiento a las fibras acrílicas conjugadas que hayan pasado por la operación de tratamiento térmico relajador. Tal tensión a aplicar según la invención se denomina "fuerza de desrizamiento", que se definirá más adelante.

La invención se explicará en más detalle haciendo referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

20 La fig. 1 es un diagrama de esfuerzo-deformación que define la fuerza de desrizamiento de la presente invención.

La fig. 2 es un diagrama que muestra la relación entre el contenido de acrilonitrilo y la fuerza de desrizamiento, en el componente de alto encogimiento de una fibra acrílica conjugada.

25 La fig. 3 es un diagrama que muestra la relación entre la temperatura de tratamiento para borrar los rizados helicoidales de una fibra acrílica conjugada, y la fuerza de desrizamiento. Y

La fig. 4 es una vista en sección vertical de un aparato a usar para efectuar el procedimiento de la

30
20.11.69.

373892



presente invención.

La fig. 1 ilustra como definir la fuerza de desrizamiento. Se muestra en ella un diagrama esfuerzo-deformación de fibras acrílicas conjugadas que tienen rizos helicoidales, mostrando la parte rectilínea del diagrama que desaparece sustancialmente el rizo helicoidal, es decir, la parte en que se considera que la ley proporcional de Hook es válida entre el sustancial alargamiento producido en la fibra acrílica conjugada y la tensión de tracción producida en la sección recta de dicha fibra. La línea recta se extiende hacia abajo, y se determina una intersección A de dicha parte de línea extendida con la parte de línea con la parte de línea curva que se extiende desde el punto original, o, del diagrama esfuerzo-deformación.

El valor F (mg/d) de la tensión de tracción correspondiente al punto A se define como fuerza de desrizamiento. Según el presente hallazgo, en una fibra acrílica conjugada hecha uniendo como componentes formadores de fibra, de forma excéntrica o estratificada a lo largo de toda la longitud, en la dirección axial de la fibra, dos o más clases de polímeros de acrilonitrilo diferentes en su comportamiento de encogimiento térmico, tal fuerza de desrizamiento depende del contenido de acrilonitrilo en el componente de alto encogimiento, que contiene de 85 a 94% en peso de acrilonitrilo, de la temperatura a que se extraiga el filamento tras el tratamiento térmico relajador, y también del denier del monofilamento de la fibra acrílica conjugada. Así, solo cuando se aplica tal fuerza de desrizamiento definida por estos factores, manteniendo unas condiciones requeridas de temperatura, a unas fibras acríli-

30
20.11.69.



cas conjugadas que hayan pasado por una operación de tratamiento térmico relajador y el filamento sea extraído continuamente (por aplicación de tal fuerza de desrizamiento) de la operación de tratamiento térmico relajador, se pueden producir fibras acrílicas conjugadas que tengan rizados helicoidales tridimensionales latentes, y encogimiento sustancialmente residual.

La fig. 2 muestra una fuerza de desrizamiento en agua caliente, a 95°C, de una fibra acrílica conjugada de una finura de monofilamento igual a 3 denier, hecha preparando una solución de hilado en la que el contenido de acrilonitrilo en el polímero de acrilonitrilo que formaba el componente de alto encogimiento de la fibra acrílica conjugada variaba en el intervalo de 85 a 94% en peso, y una solución de hilado en la que el contenido de acrilonitrilo en el polímero de acrilonitrilo que formaba el componente de bajo encogimiento se hace un 2% mayor que el contenido de acrilonitrilo en el componente de alto encogimiento, e hilando en húmedo, de forma compuesta, ambas soluciones de hilado, formando una fibra conjugada, estirando, secando y tratando térmicamente para relajarla.

La fig. 3 ilustra las relaciones entre la fuerza de desrizamiento y la temperatura de calentamiento del filamento (representada como número recíproco de la temperatura absoluta en °K), en el caso de extraer un filamento (preparado de la misma manera antes explicada para la fig. 2) de la operación de tratamiento térmico relajador.

Por las figs. 2 y 3 se entenderá que la fuerza de desrizamiento a aplicar, para hacer latentes los rizados.

30
20.11.69.



5 zos helicoidales tridimensionales, y para hacer que desaparezca la capacidad residual de encogimiento, estará influida por el contenido de acrilonitrilo en el polímero acrílico que forma el componente de alto encogimiento de dicha fibra conjugada, y por la temperatura de extracción del filamento conjugado que ha pasado por la operación de tratamiento térmico relajador.

10 Repitiendo experimentos precisos, sobre la base de tal hallazgo antes mencionado, se ha hallado que, en la producción de fibras acrílicas conjugadas, se consiguen los objetos de la presente invención si la fibra es extraída de la operación de tratamiento térmico relajador mientras se le aplica una tensión concreta, definida por el contenido de acrilonitrilo en el componente de alto encogimiento de la fibra conjugada, que contiene de 85 a 15 94% de acrilonitrilo, y por la temperatura a que la fibra es extraída de la operación de tratamiento térmico relajador. Más en particular, los objetos de la presente invención pueden ser alcanzados extrayendo de la operación de 20 relajación térmica un filamento consistente en un componente de alto encogimiento, que tiene un contenido de acrilonitrilo de 85 a 94%, y un componente de bajo encogimiento en el que el contenido de acrilonitrilo es hecho mayor que en el componente de alto encogimiento, mientras se 25 aplican al mismo unas condiciones de tensión y temperatura representadas por:

$$F = 1,330 \times 10^{-2} (100 - AN)^{-1,512} e^{\frac{3896}{T}} \sqrt{\frac{D}{3}}$$

30
20.11.69.

en un intervalo de $353 \leq T \leq 372$, o:

25



$$F = 3,737 \times 10^{-19} (100 - AN)^{-1,512} e^{\frac{17347}{T}} \sqrt{\frac{D}{3}}$$

5 en un intervalo de $333 \leq T \leq 353$

donde F es la tensión (mg/d) bajo la cual las fibras conju-
gadas son extraídas, AN es el contenido de acrilonitrilo
(en %) en el componente de alto encogimiento de las fibras
conjugadas, T es la temperatura de calentamiento (en $^{\circ}K$,
10 temperatura absoluta) a que los filamentos son extraídos
de la operación de tratamiento térmico relajador, y D es
la finura (en número de denier) del monofilamento de las
fibras conjugadas.

15 El procedimiento para producir fibras acríli-
cas conjugadas según la presente invención se explicará a
continuación con más detalle.

En la preparación de la solución de hilado a
partir de polímeros de acrilonitrilo, es necesario elegir
los respectivos polímeros de acrilonitrilo, diferentes en
20 contenido de acrilonitrilo, para el componente de alto en-
cogimiento y componente de bajo encogimiento que constitui-
rían la fibra conjugada, y ajustar el contenido de acrilonitrilo
en el componente de bajo contenido de acrilonitrilo, es decir, el componente de alto encogimiento, para
25 que sea de 85 a 94%. Además, para el componente de bajo en-
cogimiento se usa un polímero de acrilonitrilo en el que
el contenido de acrilonitrilo es hecho mayor que en el com-
ponente de alto encogimiento. En el caso de que el conteni-
do de acrilonitrilo en el componente de alto encogimiento
exceda del 94%, será difícil comunicar a las fibras conju-

30
20.11.69.

373892



gadas resultantes una capacidad suficiente de rizado heli-
coidal. Además, en el caso de que el contenido de acril-
nitrilo en el componente de alto encogimiento no llegue
al 85%, el encogimiento de las fibras en la operación de
5 tratamiento térmico relajador se hará tan excesivo que es-
torbará notablemente a varias aptitudes para que sean tra-
bajadas, tal como la aptitud para hilado y la aptitud pa-
ra tinción uniforme, en operaciones posteriores.

Además, en la operación de extraer los filamen-
10 tos para hacer latentes los rizos helicoidales tridimen-
sionales, tras el tratamiento térmico relajador, la tempe-
ratura de calentamiento del filamento debe estar compren-
dida entre 60 y 99°C. En el caso de que, en esta opera-
ción, la temperatura de calentamiento del filamento sea
15 menor que 60°C, los rizos helicoidales desarrollados en el
tratamiento térmico relajador no desaparecerán, y no solo
harán difícil el tratamiento del hilo, o de la tela de
punto o tejida, en las operaciones subsiguientes, sino que
aplicarán también una fuerza de frotamiento innecesaria a
20 los filamentos, en el cierre de salida del aparato de re-
lajación térmica, y frecuentemente dañarán a las fibras.
Si la temperatura en la operación de extracción excede de
99°C, el desarrollo de los rizos helicoidales tridimensio-
nales en la subsiguiente operación de calentamiento en hú-
25 medo o de secado del hilo o de la tela de punto o tejida,
será inevitablemente insuficiente, a no ser que se use una
temperatura mayor que la usada en la operación de extrac-
ción, y, como resultado, no solo serán notablemente res-
tringidas las condiciones de tratamiento, sino que también
faltará estabilidad dimensional, y la propiedad de estabi-

30
20.11.69.



25

lización de forma y de sensación del producto al tacto se
rán perjudicadas. Además, cuando los filamentos son ex-
traídos mientras se mantiene una temperatura mayor de
99°C, habrá tendencia a comunicar a los filamentos un
5 alargamiento parcial, con ligera fluctuación de la tensión
de extracción, y se producirá el defecto de dar a la fibra
resultante un encogimiento parcial residual.

La fig. 4 ilustra un aparato de relajación
térmica que tiene un mecanismo 12 de cierre de entrada y
10 un mecanismo 14 de cierre de salida. Los filamentos intro-
ducidos por el mecanismo 12 de cierre de entrada son guía-
dos al cuerpo 50 principal de un recipiente a presión, me-
diante unos rodillos 16 y 18 de introducción. Los filamen-
tos fluyen por un conducto 22 inclinado, junto con agua
15 caliente introducida por una lumbrera 24 de entrada de
agua caliente. Después, los filamentos son guiados a un
transportador 52 de tamiz basto, y son desplazados hacia
la parte de salida del cuerpo 50, mientras son tratados
térmicamente, en estado de relajación, por vapor de agua
20 introducido por las lumbreras 100 de entrada. Durante el
desplazamiento, los filamentos que están sobre el transpor-
tador 52 son sometidos a la acción del calor del vapor de
agua, que tiene una temperatura requerida, al tiempo que
son mantenidos en un estado sin tensiones adaptado al tra-
25 tamiento térmico relajador deseado. Los filamentos trata-
dos térmicamente bajo relajación, sobre el transportador
52, son llevados luego por una varilla 53 de guía, rodi-
llo 54 de jaula, rodillo 56 de guía y varillas 58 de con-
trol de tensión, montadas de forma ajustable en un cilin-
30 dro 66 de salida de agua. Durante el ascenso por la colum-

20.11.69.



na 66 de agua, los filamentos están sujetos a la acción de una tensión de extracción (fuerza de desrizamiento, en la presente invención), y son extraídos del recipiente 10 a presión mediante unos rodillos 82 y 84 tomadores, por el mecanismo 14 de cierre de salida, de manera que se hacen latentes los rizos helicoidales tridimensionales de los filamentos desarrollados sobre el transportador 52.

En el cilindro 66 de agua de salida se introduce agua caliente, para calentar dichos filamentos hasta la temperatura requerida en la extracción de los filamentos, mediante una tubería 62 de conducto y un depósito 64 del recipiente. Una parte de dicha agua caliente rebosa por una lumbrera 60 de rebose, del depósito, de manera que constituye un líquido 120 en el recipiente 10, y el resto del agua caliente es empujado hacia arriba, a través del cilindro 66 de agua, llevado a través del mecanismo 14 de cierre de salida y un depósito 68 de agua de salida, y es descargado a través de una tubería 70 de conducto.

Haciendo ajustables las posiciones de las varillas 58 de control de tensión, es posible ajustar la tensión de extracción, de manera que se puedan hacer latentes los rizos helicoidales tridimensionales desarrollados en la operación de tratamiento térmico relajador. El líquido 120 del fondo del recipiente 10 es retirado por las lumbreras 72 y 74 de vaciado.

Para efectuar el método de la invención, las fibras acrílicas compuestas son estiradas, sacadas, y luego sometidas al anterior tratamiento térmico de relajación. El tratamiento térmico de relajación es una operación in-

30
20.11.69.

25 NOV 1968



dispensable, no solo para desarrollar y fijar rizos helicoidales tridimensionales, sino también para perfeccionar las propiedades de fibra, particularmente la resistencia de nudo, y para evitar la fibrilación. Sin esta operación es imposible obtener una fibra conjugada que tenga una aptitud de rizado deseable en la práctica, y una resistencia y un alargamiento grandes. Es deseable efectuar el tratamiento térmico de relajación a una temperatura de 105 a 140°C, manteniendo el contenido de humedad en los filamentos en más del 150% (basado en el peso de fibra seca). Si el agua contenida en las fibras es menos de 150%, el deslizamiento entre los monofilamentos se hace insuficiente, de manera que no se desarrollarán lo suficiente los rizos helicoidales tridimensionales. Cuando la temperatura de tratamiento térmico relajador es menor de 105°C, no se puede esperar suficiente efecto de relajación térmica. Además, si la temperatura del tratamiento térmico relajador es mayor de 140°C, se desarrollará un exceso de rizos helicoidales tridimensionales, y, aunque se aplique la tensión de extracción definida por la fórmula anterior, será difícil hacer latentes los rizos helicoidales en la magnitud deseada, y además se hace mala la blancura de las fibras resultantes.

La operación de hilado (formación de fibras compuestas) y subsiguiente estiramiento y secado se pueden efectuar de manera bien conocida. Sin embargo, es preferible efectuar el secado de manera tal como la expuesta en la patente británica nº 849.465. Así, los filamentos compuestos son secados bajo una temperatura específica y un estado de humedad correlacionado, de manera que la tenden-

30
20.11.69.



cia de las fibras a la fibrilación es reducida, y se perfeccionan la aptitud para tinción, resistencia al desgaste y resistencia de las fibras.

5 Como polímeros de acrilonitrilo que se pueden usar en la presente invención se pueden mencionar los homopolímeros de acrilonitrilo y los copolímeros de acrilonitrilo que contienen al menos 85% en peso de acrilonitrilo, y que tienen al menos un compuesto monómero copolimerizable con acrilonitrilo, como otro componente distinto del acrilonitrilo. Tales homopolímeros y copolímeros se pueden obtener por cualquier método usual. Como compuestos monómeros copolimerizables con acrilonitrilo se pueden ejemplificar el acrilato de metilo, acrilato de etilo, 10 acrilato de butilo, acrilato de metoxietilo, acrilato de fenilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de dimetilaminoetilo, y los correspondientes ésteres de ácido metacrílico; productos sustituidos con alcohol y productos sustituidos con nitrógeno, de acrilamidas y metacrilamidas; cetonas insaturadas tales como metilvinilcetona, fenilvinilcetona y metilisopropenilcetona; carboxilatos de vinilo 20 tales como formato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo y benzoato de vinilo; ésteres de ácidos etileno-alfa-beta-carboxílicos, tales como ácido fumárico, ácido citracónico, ácido mesacónico y ácido aconítico; N-alcohilmaleinimida; N-vinilcarbazol; N-vinilsuccinimida; N-vinilftalimida; éter vinílico; N-metilolacrilamida; vinilpiridinas tales como 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina y 2-metil-5-vinilpiridina; estireno y sus productos sustituidos con alcohol; cloruro de 30 vinilo; cloruro de vinilideno; cianuro de vinilideno.

20.11.69.



Además, como disolventes que se pueden usar para preparar las soluciones de hilado se puede enumerar una solución acuosa concentrada de un tiocianato de un metal alcalino, tal como tiocianato de litio, tiocianato potásico o tiocianato sódico o tiocianato amónico; solución acuosa concentrada de un ácido inorgánico tal como ácido sulfúrico o ácido nítrico; o un disolvente orgánico tal como dimetilformamida, dimetilacetamida o sulfóxido de dimetilo.

A continuación se presentan ejemplos de la presente invención. Sin embargo, la presente invención no se limitará a los ejemplos concretos. La frecuencia de rizo, producto de rizo y encogimiento residual mencionados en los ejemplos fueron medidos por los métodos mencionados a continuación. Además, salvo en un caso especial, el componente formador de fibra y el contenido de agua son representados, todos, en % en peso.

Frecuencia de rizo: se aplicó a una muestra a medir una carga de 2 mg por unidad de denier y se midió el número de rizos por cada 25 mm de longitud de dicha muestra. Este valor es definido como frecuencia de rizo de la fibra a medir. El ensayo fue repetido 20 veces, y se tomó el valor medio.

Producto de rizo: se midió la longitud (a) de una muestra bajo una carga inicial (2 mg por unidad de denier de la muestra a medir). Luego se aplicó a dicha muestra una carga de 50 mg por unidad de denier, y se midió la longitud (b) tras 30 seg. El producto de rizo se determinó por la siguiente fórmula:

$$\text{Producto de rizo} = \frac{b - a}{b} \times 100$$

30
20.11.69.



Encogimiento residual (%): se aplicó una carga de 300 mg por unidad de denier a una muestra a medir, y se midió la longitud (a) de dicha muestra. Luego, la muestra antes mencionada fue tratada en agua hirviendo durante 10 min, y luego fue secada a 80°C durante 30 min. Después se le aplicó una carga de 300 mg por unidad de denier, y se midió la longitud (b) de dicha muestra. El encogimiento residual fue determinado por la siguiente fórmula:

$$\frac{a - b}{a} \times 100$$

Ejemplo 1

Un copolímero consistente en 91 partes de acrilonitrilo, 9 partes de acrilato de metilo y 0,5 partes de metalilsulfonato sódico, y un copolímero consistente en 89 partes de acrilonitrilo, 11 partes de acrilato de metilo y 0,5 partes de metalilsulfonato sódico, fueron disueltos separadamente en respectivas soluciones acuosas de tiocianato sódico al 49%, para preparar dos clases de soluciones de hilado. Unas cantidades iguales de ellas fueron llevadas a un aparato de hilar, mencionado en la patente británica nº 954.274, mediante las respectivas bombas de dosificación, y fueron extruídas en un baño de coagulación (-3°C) consistente en una solución acuosa de tiocianato sódico al 8%. En este caso se usó una hilera que tenía 6532 orificios (diámetro del orificio, 0,09 mm).

Después, los filamentos compuestos formados fueron lavados con agua, estirados 9 veces su longitud inicial, y secados luego en aire de gran humedad, que tenía una temperatura húmeda de 120°C y una temperatura se-

30
20.11.69.

ca de 78°C.



Luego se introdujeron continuamente los filamentos compuestos secos en el aparato de tratamiento térmico de relajación que se muestra en la fig. 4, y fueron tratados térmicamente, bajo relajación, en vapor de agua saturado a 120°C, durante 3 min, para desarrollar rizos helicoidales tridimensionales. En este caso se dio a dichos filamentos un contenido de agua del 200%, haciendo que los filamentos fluyesen junto con agua caliente por el conducto 22 inclinado, entre la parte 12 de cierre de entrada y el transportador 52. Los filamentos tratados térmicamente bajo relajación fueron transportados luego continuamente al cilindro 66 de agua de salida, y fueron extraídos de dicho aparato de tratamiento térmico de relajación mientras se mantenía la tensión de extracción según la presente invención mediante las varillas 58 de control de tensión dispuestas en dicho cilindro 66 de agua de salida. En este caso, la temperatura del agua caliente del cilindro 66 de agua de salida variada para que fuese 50, 55, 60, 70, 90 y 99°C. Los filamentos así extraídos fueron secados con aire caliente a 80°C, para obtener una fibra acrílica conjugada de 3 denier. La frecuencia de rizo, producto de rizo y encogimiento residual de las fibras resultantes se muestran en la tabla 1.

Después, las fibras acrílicas conjugadas fueron tratadas durante 10 min con agua hirviendo, mientras eran mantenidas sin restricciones para desarrollar rizos helicoidales tridimensionales, y luego fueron secadas con aire caliente a 70°C. La frecuencia de rizo y el producto de rizo de las fibras conjugadas así obtenidas fueron medidos, y se muestran en la tabla 1.

20.11.69.

Tabla 1

Temperatura (°C) de tratamiento con agua caliente en cilindro de agua de salida	Tensión de ex- tracción (mg/d) en cilindro de agua de salida	Antes del tratamiento con agua hirviendo Frecuencia Producto de rizo de rizo	Encogi- miento residual	Después del tratamiento con agua hirviendo Frecuencia Producto de rizo de rizo
50	21.000	20	0	22
55	930	18	0	22
60	420	7	0	22
70	91	3	0	22
90	16	2	0	22
99	12	1	0	22

373892





Por lo que antecede será evidente que solo ex
trayendo los filamentos con tanto tensión como temperatura
de calentamiento satisfactorias, definidos en la presente
invención, se pueden producir fibras acrílicas conjugadas
5 que tienen rizos helicoidales tridimensionales latentes,
no tienen encogimiento residual en el tratamiento subsi-
guiente de calentamiento o tinción, y son excelentes en
cuanto a capacidad de desarrollo de rizo.

Ejemplo 2

10 Unas fibras que fueron obtenidas por hilado,
estiramiento, secado y tratamiento térmico bajo relajación,
de la misma manera que en el ejemplo 1, fueron conducidas
al cilindro 66 de agua de salida, lleno de agua caliente
a 70°C, y fueron extraídas del aparato de tratamiento tér-
15 mico con relajación mientras se variaba la tensión de ex-
tracción por cambio de las posiciones de las varillas 58
de control de tensión dispuestas en dicho cilindro 66 de
agua de salida, para obtener fibras acrílicas conjugadas de
3 denier, que tenían capacidad latente de formación de
20 rizos. En este caso, la tensión óptima de extracción a co
municar a las fibras mediante las varillas de control de
tensión, del cilindro de agua de salida, es 90 mg/d. Sin
embargo, en este ejemplo se aplicaron las diversas tensio-
nes de extracción indicadas en la tabla 2.

25 Las fibras así sacadas fueron secadas con
aire caliente, a una temperatura de 85°C, y luego se mi-
dieron su frecuencia de rizo, producto de rizo y encogi-
miento residual.

Después, las fibras conjugadas así obtenidas
30 fueron tratadas durante 10 min en agua hirviendo, mientras
20.11.69.



eran mantenidas sin restricciones para que desarrollasen rizados helicoidales tridimensionales, y luego fueron secadas con aire caliente a 70°C, y se midieron la frecuencia de rizo y el producto de rizo. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 2.

5

20.11.69.

- 21 -

373892

20.11.69.

Tabla 2

Tensión de extracción (mg/d)	Antes del tratamiento con agua hirviendo		Encogimiento residual	Después del tratamiento con agua hirviendo	
	Frecuencia de rizo	Producto de rizo		Frecuencia de rizo	Producto de rizo
90	3	3	0	22	35
200	2	2	2,5	23	36
300	1	2	5	23	37
500	1	2	9	23	38

373892

25





Por la tabla 2 es evidente que, en el caso de que la tensión aplicada a las fibras en la extracción a través de la columna 66 de agua se haga mayor que la carga definida por la fórmula relativa propuesta en la presente invención, las fibras resultantes tendrán encogimiento residual.

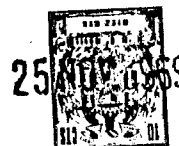
Ejemplo 3

Unos filamentos hilados, estirados y secados de la misma manera que en el ejemplo 1 fueron introducidos en un aparato de tratamiento térmico de relajación, según se muestra en la fig. 4, y fueron tratados térmicamente bajo relajación, durante 3 min, en vapor de agua saturado a 115°C, para desarrollar rizos helicoidales tridimensionales. En este caso, los filamentos y el agua caliente se hicieron fluir en contracorriente entre la parte 12 de cierre de entrada y el transportador 52, para dar agua a los filamentos en cantidades tales como las de la tabla 3. Los filamentos así tratados térmicamente bajo relajación fueron conducidos al cilindro 66 de agua exterior, lleno de agua caliente a 70°C, y fueron extraídos por el cierre 14 de salida mientras se aplicaba una tensión de extracción de 91 mg/d. Los rizos helicoidales de los filamentos desaparecieron sustancialmente, debido a la tensión de las varillas 58 de control de tensión, del cilindro 66 de agua.

Después, las fibras conjugadas obtenidas fueron tratadas durante 10 min en agua hirviendo, mientras eran mantenidas sin restricción para desarrollar rizos helicoidales tridimensionales, y luego fueron secadas con aire caliente a 70°C. La fibra obtenida mostró la frecuencia

30
20.11.69.

373892



cia de rizo y producto de rizo que se indican en la tabla 3, en respuesta a la variación del contenido de agua dado a los filamentos en el tratamiento térmico de relajación.

5

Tabla 3

<u>Contenido de agua (%)</u>	<u>50</u>	<u>100</u>	<u>150</u>	<u>200</u>	<u>300</u>
Frecuencia de rizo	10	15	19	22	23
Producto de rizo	10	22	30	38	40

10 La tabla 3 muestra el hecho de que, en el caso de que el contenido de agua en los filamentos, en el tratamiento térmico de relajación, sea menor de 150%, es imposible obtener fibras que tengan una frecuencia de rizo y un producto de rizo suficientes, y el desarrollo de rizos helicoidales tridimensionales no es uniforme.

15

Ejemplo 4

Un copolímero consistente en 94 partes de acrilonitrilo, 6 partes de acrilato de metilo y 0,5 partes de metalilsulfonato sódico, y un copolímero consistente en 91 partes de acrilonitrilo, 9 partes de acrilato de metilo y 0,5 partes de metalilsulfonato sódico, fueron disueltos separadamente en respectivas soluciones acuosas de tiocianato sódico al 49%, para preparar dos clases diferentes de soluciones de hilado. Usando estas soluciones de hilado se formaron filamentos, que fueron estirados y secados de la misma manera que en el ejemplo 1. Después, los filamentos secos fueron introducidos continuamente en un aparato de tratamiento térmico de relajación, que se muestra en la fig. 4, y fueron tratados térmicamente bajo relajación, durante 3 min, en vapor de agua saturado a 130°C, desarrollando rizos helicoidales tridimensionales.

30
20.11.69.



1968

En este caso se comunicó a los filamentos un contenido de agua del 200%, entre la parte 12 de cierre de entrada y el transportador 52. Los filamentos así tratados térmicamente bajo relajación fueron conducidos al cilindro 66 de agua de salida, lleno de agua a 70°C, y fueron extraídos a través del cierre 14 de salida, mientras se les aplicaba una tensión de 120 mg/d mediante las varillas 58 de control de tensión. Los rizos helicoidales tridimensionales de las fibras acrílicas conjugadas así obtenidas habían desaparecido sustancialmente, debido a la acción de la tensión de extracción efectuada por las varillas 58 de control de tensión.

Luego se llevaron dichas fibras a través de agua caliente a 75°C, se introdujeron en un rizador del tipo de prensaestopas, fueron tratadas con un agente de aceite, después fueron cortadas con un cortador para formar fibras cortadas, que luego se secaron en un secador de aire caliente (85°C).

Las fibras cortadas resultantes tenían rizos en zigzag planos con frecuencia de rizo igual a 11,2 y un producto de rizo igual a 8,3. Después, las fibras fueron mantenidas sin restricción, y tratadas durante 10 min en agua hirviendo, para desarrollar rizos helicoidales tridimensionales. Tras haber sido secadas con aire caliente a 70°C, se registraron una frecuencia de rizo igual a 22 y un producto de rizo igual a 32.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en el Japón, el 26 de Noviembre de 1.968, bajo el número 86839/68, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20.11.69.



REIVINDICACIONES

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:

5 1.- Procedimiento para producir fibras acrílicas conjugadas por hilado en húmedo, compuesto, de al menos dos clases de componentes formadores de fibras, consistentes en un componente de alto encogimiento que contiene de 85 a 94% de acrilonitrilo, y un componente de bajo encogimiento en el que el contenido de acrilonitrilo es hecho mayor que en dicho componente de alto encogimiento, y sumisión de los filamentos formados a estiramiento, secado y tratamiento térmico de relajación, caracterizado por arrancar los filamentos de la operación de tratamiento térmico de relajación mientras se aplica a dichos filamentos unas condiciones de tensión y temperatura representadas por la fórmula:

$$F = 1,330 \times 10^{-2} (100 - AN)^{-1,512} e^{\frac{3896}{T}} \sqrt{\frac{D}{3}} \quad (1)$$

en el intervalo de $353 \leq T \leq 372$, o:

$$F = 3,737 \times 10^{-19} (100 - AN)^{-1,512} e^{\frac{17347}{T}} \sqrt{\frac{D}{3}} \quad (2)$$

en el intervalo de $333 \leq T \leq 353$,

20.11.69.

373892



25

donde F es la tensión (en mg/d) para extraer las fibras conjugadas, AN es el contenido de acrilonitrilo (en %) en el componente de alto encogimiento, T es la temperatura (absoluta, en °K) a que los filamentos son extraídos, y
 5 D es el número de denier del monofilamento de las fibras conjugadas obtenidas.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde el tratamiento térmico de relajación se efectúa a de 105 a 140°C, y con un contenido de agua en los filamen
 10 tos mayor del 150%, basado en el peso seco de los filamen
 tos.

3.- PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR FIBRAS ACRILICAS CONJUGADAS POR HILADO EN HUMEDO.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los tres dibujos que se acompa
 15 ñan y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 25 NOV. 1969

P. A.

Alberto de Eizaburu
 Por Poder.

G.D.S.
 20.11.69.



373892

Fig. 1

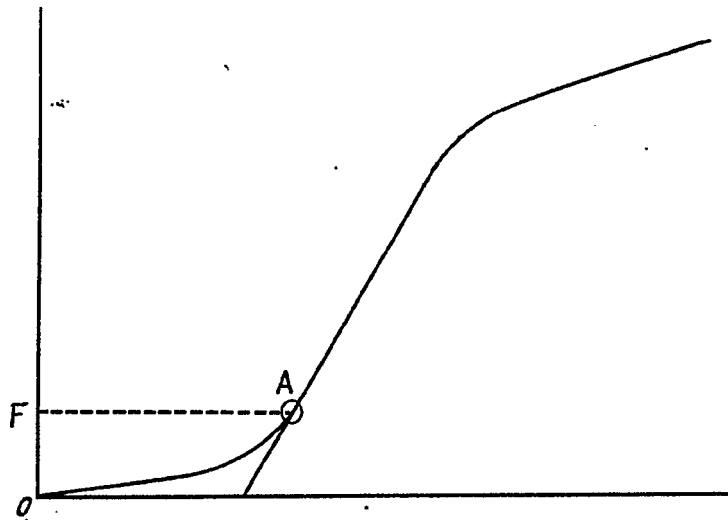
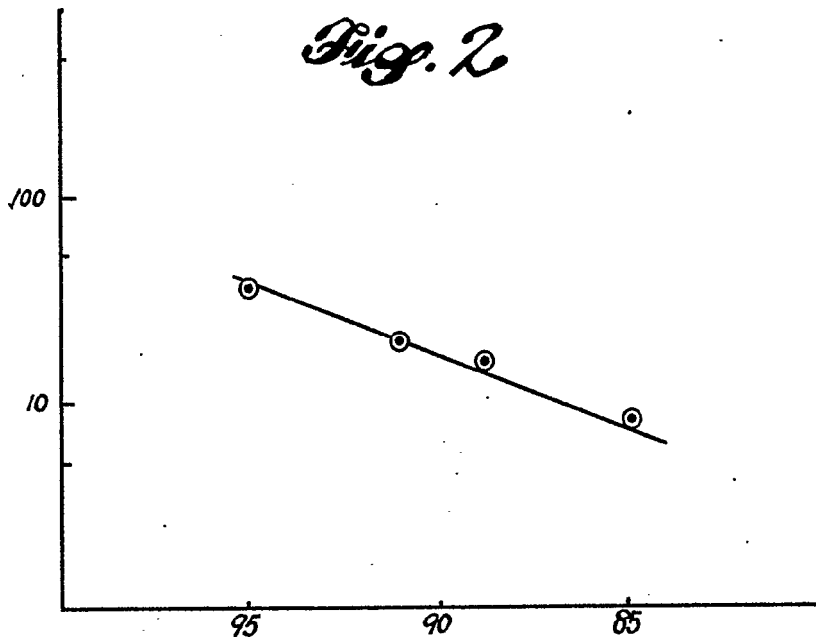


Fig. 2

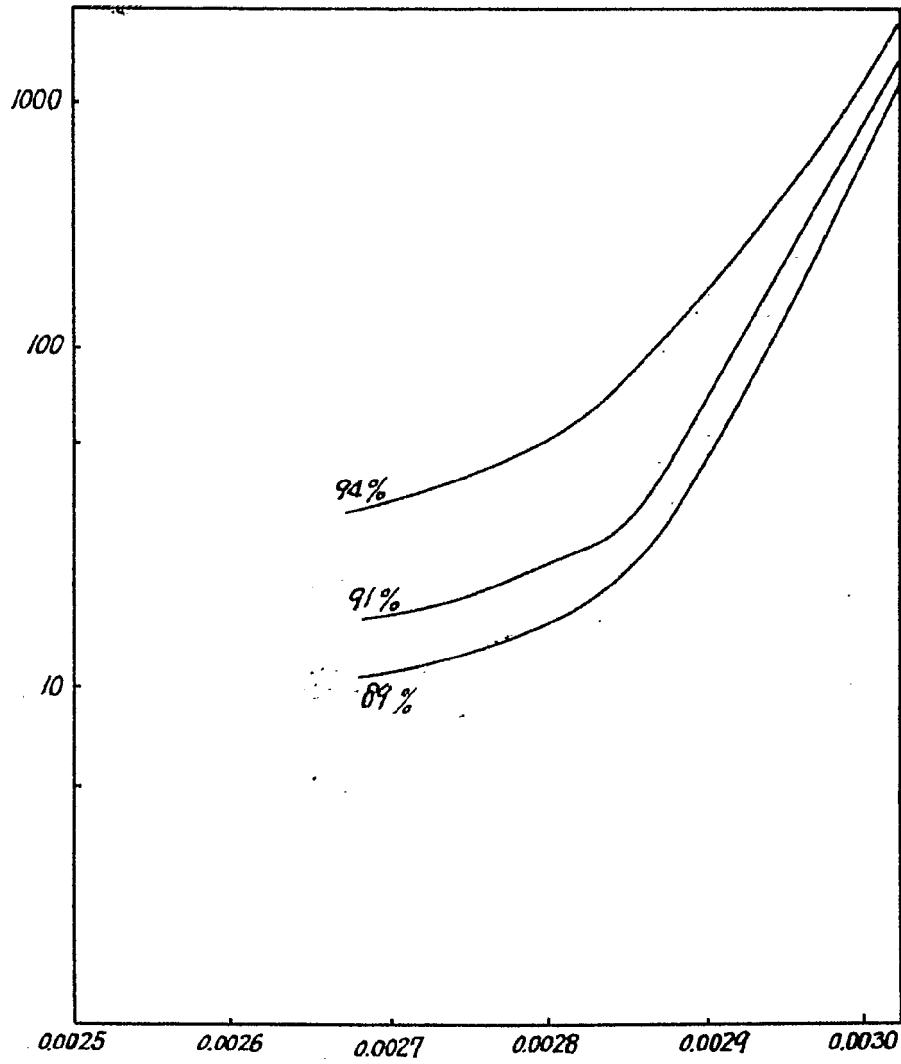


Alberto de Elzaburo
Per Pedro.



373092

Fig. 3



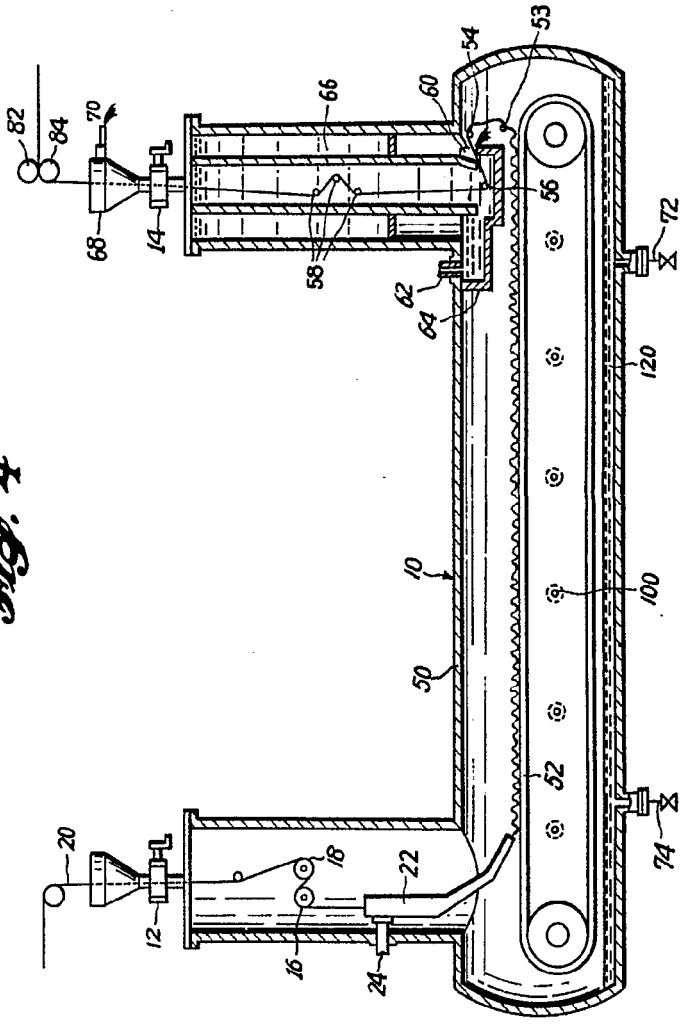
Albert de Elzaburu
Cur. P. 25

373892

373892

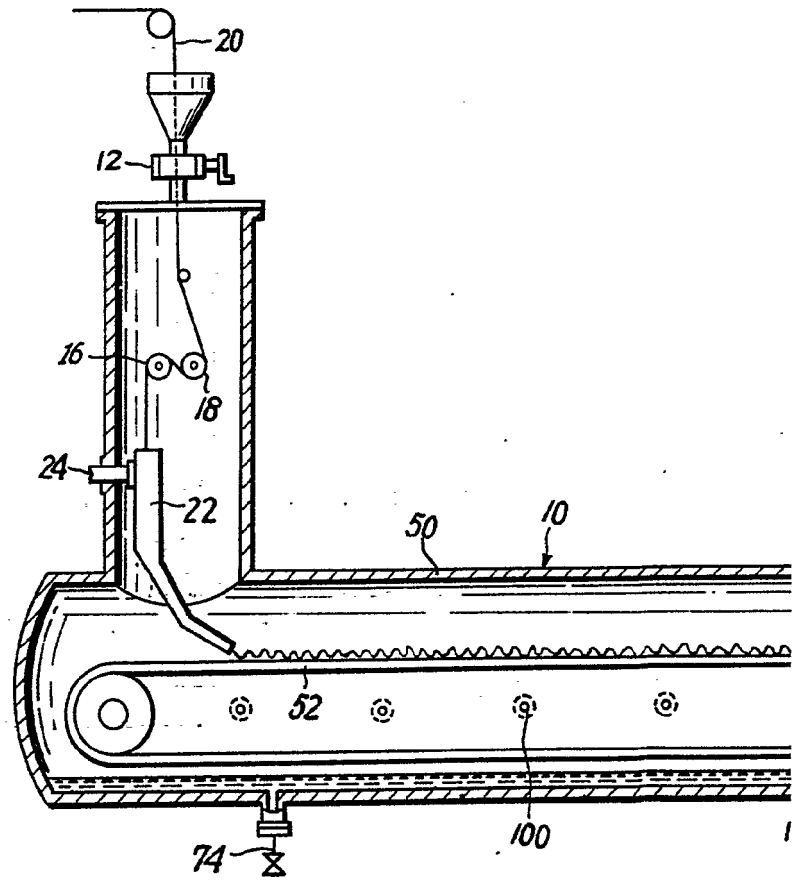
125

Fig. 4



373892

Fig. 4

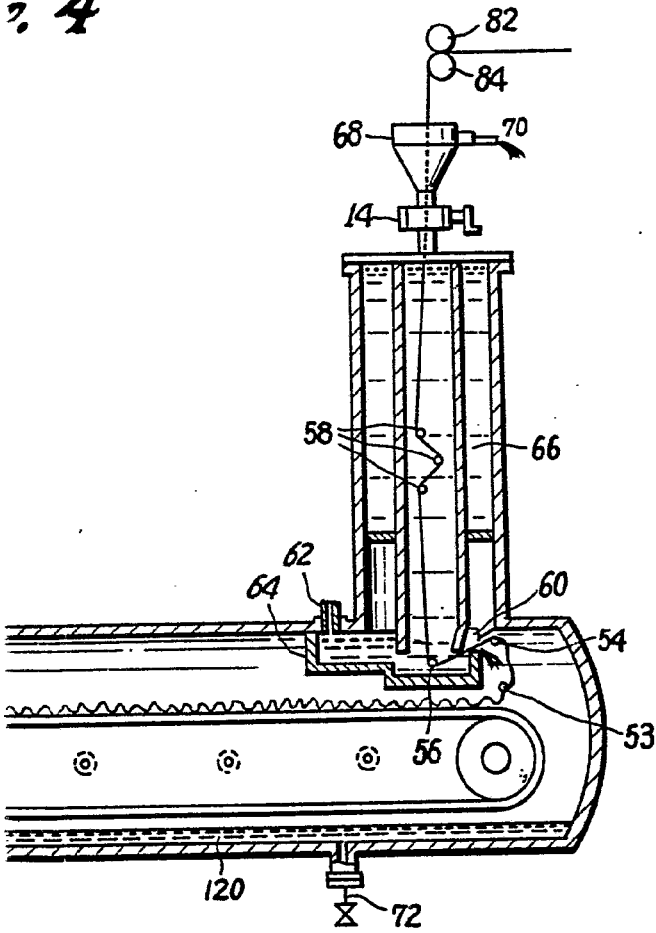


373892

125



Fig. 4



Alvaro de Echeburu
Per. Dotor.