

P.- 43.874

Case Nº F-1674

376098



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION P. C.
CLAVE <u>D-01</u>
SUBCLASE <u>F</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de JAPAN EXLAN COMPANY LIMITED

entidad / ~~nacionalidad~~ japonesa

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

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR FIBRAS ACRILICAS DE
BRILLO MEJORADO" (Clase Internacional Dolf)



La presente invención se refiere a fibras acrílicas de brillo mejorado, y a un procedimiento para producirlas.

5 Se han hecho ya muchos intentos de mejorar el brillo de fibras sintéticas, formando su sección recta con una forma no circular (conocidas como fibras de secciones rectas con formas distintas). Por ejemplo, en la patente EE.UU. Nº 2.939.201 ó nº 2.939.202 se menciona que un filamento textil de sección recta que tiene tres
10 lóbulos sustancialmente simétricos tiene un brillo excelente. Sin embargo, la técnica aquí expuesta se dirige exclusivamente a un sistema de hilado de masa fundida que puede mantener un grado relativamente alto de correlación entre la forma de la sección recta del orificio de hilado y la de la fibra hilada, pero no ha sido
15 aplicable de hecho a un sistema de hilado en húmedo en el que la sección recta de la fibra está determinada por la correlación entre la velocidad de desolvatación, cuando la solución de hilado es extruída en el baño de coagulación, y la velocidad de dilución del disolvente,
20 y por el mecanismo de la formación de una estructura de piel-núcleo.

Como resultado de investigaciones para comunicar brillo de seda a las fibras acrílicas obtenidas por un método de hilado en húmedo, y para mejorar su valor
25 estético, se ha hallado que el brillo de las fibras acrílicas, representado cuantitativamente como el recién mencionado grado de lustre en superficie especular a 60º, e índice de contraste, no ha de ser determinado con factores individuales tales como la concentración de di
30 solvente y la proporción de estiramiento en el baño de

376098



coagulación, sino que solo se puede alcanzar adoptando condiciones limitadas de hilado, en una serie de operaciones de producción de fibra, desde la extrusión de la solución de hilado en el baño de coagulación, hasta el
5 estiramiento térmico con vapor de agua.

Un objeto principal de la presente invención es proporcionar una peculiaridad de forma especial de fibras acrílicas, notablemente mejoradas en cuanto a brillo.

10 Un segundo objeto de la presente invención es proporcionar un nuevo procedimiento para obtener fibras acrílicas que tienen un brillo notablemente mejorado, re presentando cuantitativamente como correlación con el grado de lustre en superficie especular a 60° y el índice
15 ce de contraste.

Por tanto, en la presente invención se incluyen dos asuntos como sujeto, como es evidente por la siguiente explicación detallada. Uno de ellos es una peculiaridad de forma que define la forma de la sección rec-
20 ta de fibras acrílicas hechas por un método de hilado en húmedo, y el otro es un nuevo procedimiento para producir fibra, para comunicar tal peculiaridad de forma a fibras acrílicas, por un método de hilado en húmedo.

El primer objeto de la presente invención se
25 puede conseguir formando un borde periférico curvado predeterminado, definido por las siguientes fórmulas relativas, en una sección recta triangular de una fibra acrílica producida por un método de hilado en húmedo, como se ejemplifica en la fig. 4. Así, se proporciona una
30 fibra sintética acrílica que tiene una forma de borde

376098

periférico curvado predeterminado, definida por la fórmula relativa:



5
$$\frac{\sqrt{d}}{p} \geq \frac{1}{8} \quad \text{y} \quad \frac{l}{p\sqrt{d}} \leq 8 \quad (1)$$

$$\frac{\sqrt{d}}{a} \geq \frac{3}{24} \quad \text{y} \quad \frac{l}{a\sqrt{d}} \leq 16 \quad (2)$$

10 donde l es la longitud (en micras) de un lado representado como línea recta que conecta dos vértices de una sección recta triangular de una fibra acrílica, a es la altura mínima (en micras) de la curva del borde periférico, medida en la dirección vertical a la línea recta que conecta los dos vértices del triángulo antes mencionado, p es la longitud de paso mínimo de la curva
15 (en micras) del borde periférico, medida en la dirección a lo largo de la línea recta que conecta los dos vértices del triángulo antes mencionado, y d es la finura del monofilamento (en deniers) de la fibra acrílica que
20 tiene la sección recta triangular.

El segundo objeto de la presente invención se consigue adoptando en el hilado en húmedo de fibras acrílicas las condiciones concretas de producción de fibra descritas más adelante, usando una hilera que tiene
25 orificios de hilado en forma de Y, o aproximadamente en forma de Y.

Los objetos antes descritos, y otros, de la presente invención, se harán más claros por la descripción siguiente:

30 En primer lugar, para facilitar la comprensión

376098



del brillo de las fibras acrílicas en la presente inven
ción, se explicarán en lo que sigue los resultados de
experimentos concretos hechos en relación con el brillo
de fibras acrílicas que tienen sección recta triangular.
5 Las fibras acrílicas a que se alude en la presente in-
vención significan fibras de un solo componente consis-
tentes en un homopolímero de acrilonitrilo o un compo-
nente de al menos 80% en peso de acrilonitrilo y uno o
más compuestos monómeros copolimerizables con el acrilo
10 nitrilo, o fibras compuestas hechas por unión de dos com-
ponentes (polímeros o copolímeros) diferentes en cuanto
a comportamiento de encogimiento térmico, en forma de á
nima-núcleo-vaina o de lado a lado. Las fibras pueden
estar en forma de fibras cortadas o monofilamentos o mul-
15 tafilamentos hilados en forma de filamentos continuos.

Se ha observado el hecho de que no solo la for
ma macroscópica de la sección recta de la fibra, sino
también la estructura microscópica de la superficie o el
interior de tal fibra, han de ser consideradas como fac
20 tor controlante del brillo de las fibras. Hasta ahora,
el brillo de las fibras ha sido considerado como basado
solo en la peculiaridad de forma macroscópica de un fi-
lamento de fibra de superficie en estado relativamente
liso, obtenido por un sistema de hilado en húmedo, según
25 se discute, por ejemplo, en la patente EE.UU. N° 2.939.201
ó 2.939.202. Sin embargo, de hecho hay algunas dificulta
des en la simple manipulación del brillo, de fibras he-
chas por cualquier sistema de hilado, a la luz de la for
ma macroscópica de las fibras. Por ejemplo, los medios
30 para comunicar brillo a fibras que se fabrican por un



sistema de hilado en húmedo, donde la forma de la sección recta en que está curvado el borde periférico de la fibra está determinada por la correlación entre la velocidad de desolvatación, tras haber sido extruída en el baño de coagulación la solución de hilado, y la velocidad de dilución del disolvente y la formación de una estructura de envuelta-ánima-núcleo, no pueden considerarse equivalentes a la técnica de comunicar brillo a fibras a hacer por un sistema de hilado húmedo, o un sistema de hilado en seco, donde se hace una forma periférica lisa y se reconoce una continuidad considerable entre la forma de la sección recta del orificio de hilado y la de la fibra.

Como resultado de repetidos experimentos sobre la base de este punto de vista, se ha confirmado que los factores de comunicar brillo de seda a fibras acrílicas, por un sistema de hilado en húmedo en el que se forma una superficie de borde periférico curvado peculiar, se hallan en la peculiaridad de forma macroscópica de la sección recta de una fibra acrílica que forma un triángulo globalmente, y la forma curvada fina de la superficie de borde periférico de dicha sección recta triangular, según se define por las fórmulas relativas (1) y (2), y que tal brillo puede ser determinado cuantitativamente como correlación entre el índice de contraste de la fibra, definido por el últimamente descrito $100 \log(h_0/l_0)$, y el grado de lustre en superficie especular a 60° , definido por JIS Z-8741 como un lustre en superficie especular de un ángulo de incidencia de 60° .

376098



4 MAR

La siguiente descripción se hará parcialmente por referencia a los dibujos adjuntos, donde la fig. 1 es una vista del sistema de un aparato para medir el índice de contraste, la fig. 2 es una vista en planta del aparato, mostrando la formación de la parte esencial de la fig. 1, la fig. 3 es un gráfico para explicar las formas de los máximos en un papel de registro que representa las partes más brillantes de una textura de punto normal y la fig. 4 es una vista aumentada en sección recta, de una fibra acrílica de la presente invención.

Primero se explicará aquí el grado de lustre en superficie especular a 60°. En la presente invención el grado de lustre en superficie especular a 60° se midió según el método definido en JIS Z-8741, usando un medidor de lustre GM-5 (fabricado por Murakami Color Technical Laboratory). Se preparó una probeta rectangular de 6 x 4,5 cm., de un cartón en el que se habían dispuesto paralelamente y se había pegado haces de fibras cuyos rizos habían sido tensados y estirados bajo calentamiento, y se midió en una posición en que el ángulo de incidencia era paralelo a la dirección axial de la fibra.

Ahora se explicará el índice de contraste, que quiere decir el brillo basado en la peculiaridad de forma macroscópica de una fibra, en la presente invención. El índice de contraste se determina midiendo una muestra S con un medidor de lustre microscópico del tipo de exploración, consistente en un estabilizador ST de fuente eléctrica, estabilizador EST de voltaje, fuente L de luz, sistema EL óptico de lente de aumento, tubo R multiplicador fotoeléctrico móvil, amplificador A, y siste

4 MAR



ma REC de registro, que se muestran en la figura 1. Haciendo referencia más en particular a la fig. 2, la fuente de luz está formada por una lámpara de incandescencia de 12 V-30W, situada de manera que el ángulo de incidencia de la luz en la urdimbre de una muestra de textura de punto, 10, pueda ser de 45° , y un proyector 11 de corredera que tiene una lente de una distancia focal igual a 54 mm. La fuente de luz trabaja a un voltaje constante controlado por el estabilizador ST de la fuente eléctrica y el estabilizador EST de voltaje, y está situada de manera que cuando se enfoca luz sobre la muestra la distancia entre el centro de la lente del proyector 11 de corredera y el punto de reflexión de la luz sobre la superficie de la muestra S a medir será de 54 mm. El voltaje se hace constante mediante el estabilizador ST de la fuente eléctrica y el estabilizador EST de voltaje, enviándose el tubo 3 multiplicador fotoeléctrico en una dirección que corta en ángulo recto a la superficie del papel en la fig. 2 está situada en el mismo plano que el de la fuente de luz, y la muestra 10 de textura de punto está situada de manera que su dirección de urdimbre es paralela a dicha superficie horizontal. Si la dirección de una normal levantada sobre la superficie de la muestra 10 de textura de punto forma un ángulo de 0° , el ángulo de reflexión de los hilos que forman la muestra 10 de textura de punto podrá ser definido como 0° . En un soporte 9 de muestra, en forma de disco, dispuesto de forma que puede girar en un plano paralelo al plano horizontal antes mencionado, la muestra 10 de textura de punto es situada de tal manera que su superficie corta

24.2.70

376098



en ángulo recto al plano horizontal antes mencionado, y
 coincide con la intersección de las respectivas extensio-
 nes de las líneas centrales de la fuente de luz y tubo
 3 multiplicador fotoeléctrico. El tamaño de la muestra
 5 10 de textura de punto es 450 mm de longitud, en las di-
 recciones tanto de la urdimbre como de la trama, y el
 contraste se mide mientras se mueve el tubo 3 multipli-
 cador fotoeléctrico en dirección paralela a la direc-
 ción de la trama, a lo largo de la superficie de la mues-
 10 tra de textura de punto; 0,018 mm de longitud según se
 mide en ángulo recto con la dirección de la trama y 3,6
 mm. de longitud según se mide a lo largo de la dirección
 de la trama. Para este fin se dispone entre el tubo 3
 multiplicador fotoeléctrico y la muestra 10 de textura
 15 de punto un sistema EL óptico de lente de aumento, que
 comprende un objetivo 8 de 10 mm de distancia foca y
 11,1 aumentos, un tubo 7 de montaje de lentes y una cáma-
 ra oscura 6. El tubo 3 multiplicador fotoeléctrico, que
 tiene una ranura 4 de 0,2 mm de longitud a lo largo de
 20 la dirección de la trama, y de 1,0 mm de longitud a lo
 largo de la dirección de la urdimbre, para formar un á-
 rea de hilo fija a medir, está provisto, tal como está
 conectado, de una etapa 13 que tiene una caja 2 de engra-
 najes de velocidad variable, alimentada con energía de
 25 un motor 1 de velocidad variable, para exploración al-
 ternativa a velocidad fija. Se hace que la dirección de
 la trama de la muestra 10 de textura de punto, y la di-
 rección móvil de la etapa 13, se corten en ángulo recto
 entre sí, y el tubo 3 multiplicador fotoeléctrico es des-
 30 plazado en 40 mm, mientras se mantiene una velocidad

24.2.70

11 NOV. 1944



5 constante de 8 mm/min a lo largo de la imagen del hilo,
sobre un vidrio 5 helado fijado a la cámara oscura 6.
La salida eléctrica del tubo 3 multiplicador fotoeléc-
trico es introducida, a través de un amplificador A cuyo
10 voltaje se hace constante de antemano mediante el dispo-
sitivo EST controlador de alto voltaje y el dispositivo
ST controlador de bajo voltaje, de la misma manera que
en el tubo 3 multiplicador fotoeléctrico o fuente L de
luz, en tal registrador que tiene un voltaje de fuerza
15 electromotriz inversa y una anchura de escala total, de
0 a 2 mV, por el divisor de voltaje del sistema REC de
registro, tal como, por ejemplo, un registrador IER-12A;
de Yokohawa Electric Machinery Manufacturing Company,
y se registra en un papel de registro que se desplaza
mientras mantiene una velocidad constante de 60 mm/min
en dicha parte.

Así, como se muestra en la fig. 3, las partes
más brillantes finas reflejadas de la superficie de hilo
de la muestra 10 de textura de punto serán registradas
20 como máximo $H_1, H_2, H_3, \dots H_n$, y las partes oscuras
entre las partes más brillantes serán registradas como
valles $L_1, L_2, L_3, \dots L_n$ entre los máximos, respecti-
vamente, sobre el papel de registro. En la fig. 3, si
las alturas medias por unidad de longitud del papel de
25 registro, de los máximos y los valles entre los máximos,
son respectivamente h_0 y l_0 , el índice de contraste que
representa el contraste en la presente invención será
definido como sigue:

4.11.71.

376098



$$\text{Índice de contraste} = 100 \log \left(\frac{\sum_{i=1}^n H_i}{\sum_{i=1}^n L_i} \right) = 100 \log \left(\frac{n_0}{\chi_0} \right) \quad (3)$$

5

Por cierto, el índice de contraste de la muestra de textura de punto está determinado directamente por el área de la sección recta y la forma superficial del mohofilamento que forma la textura de punto, pero también está influido por factores secundarios tales como la finura, grado de rizo, finuro de hilo y número de torciones. En la presente invención, para evitar que las influencias de estos factores secundarios contribuyan al índice de contraste, se usa como muestra normalizada de textura de punto una estructura de textura de punto hecha formando filamentos o hebras cortadas, de 3 deniers, en hilos gemelos de 52 deniers, torcidos de formas diversas, con torsiones superiores de 410 T/m y torsiones inferiores de 610 T/m, y haciendo las densidades de urdimbre y trama, respectivamente, 17 hilos/25 mm, con una máquina de hacer punto de galga 12. En el caso de filamentos se usa una estructura de estructura sencilla con 30 hilos/25 mm de densidad de urdimbre y 200 hilos/25 mm de densidad de trama, hecha de 400 deniers de filamentos no texturizados con filamentos únicos de 2,5 ó 3,0 deniers tejidos a punto por una máquina de hacer punto con galga 12. Cuando mayor es este índice de contraste, más transparente y más fuerte es el haz luminoso puntual



microscópico reflejado por la superficie de la muestra
de textura de punto, y más notable en el brillo visual.

Según observaciones hechas, incluso en el caso
de que la forma macroscópica de la sección recta de una
5 fibra se forme de manera que sea triangular, como se di
ce usualmente, a no ser que se perfeccione la forma pe-
riférica curva microscópica del borde periférico de la
fibra que tiene sección recta triangular, será difícil
esperar perfeccionar la propiedad de contraste que mues
10 tra la forma de borde periférico curvo microscópico per
feccionada de la fibra definida por las fórmulas rela-
tivas 1 y 2 se forme o no es juzgado por el valor numé-
rico del grado de lustre en superficie especular a 60° ,
definido por JIS Z-8741. Se confirmó que, en caso de que
15 este valor numérico mostrase más de 35, la forma curva
microscópica definida por las fórmulas relativas 1 y 2
se formaba en la parte de borde periférico de la fibra
triangular de la presente invención. En caso de que la
forma del borde periférico de la fibra hecha por el pro
20 cedimiento de la presente invención estuviese provista
de tal peculiaridad de forma, el brillo mostrado por el
producto final, hecho de las fibras obtenidas, hacía el
índice de contraste de 15 a 50, a más preferiblemente de
20 a 40, y también se hizo claro el hecho de que se mos
25 traba un brillo sedoso muy excelente ópticamente. Lo que
se ha de notar aquí, junto con la propiedad de contraste,
es el grado de lustre en superficie especular a 60° , de
finido por JIS Z-8741, y que representa el brillo basado
en la peculiaridad de la forma microscópica de la fibra.
30 Solo adoptando las condiciones específicas de hilado, a



claradas para alcanzar el segundo objeto de la presente invención, descrito más adelante, es posible hacer que el grado de reflexión en superficie especular a 60°, que define el nivel cuantitativo del brillo, corresponda al nivel cualitativo del brillo definido como el índice de contraste antes mencionado.

Se recomienda que el valor del grado de lustre en superficie especular a 60°, en la presente invención, sea al menos 35. Se reconoce que en este caso el índice de contraste adopta un valor de 15 a 50, o más preferiblemente de 20 a 40. Solo cuando se satisfacen simultáneamente estas dos condiciones, será posible comunicar brillo calmado sedoso a la fibra acrílica que tiene sección recta triangular.

La fibra acrílica por sistema de hilado en húmedo que tiene tales características puede ser conseguida comunicando a una fibra sintética acrílica una forma específica de la sección recta, representada por las fórmulas relativas siguientes, por adopción de una serie de condiciones de hilado limitadas, aclaradas como medio de conseguir el segundo objeto de la presente invención.

Es decir, cuando se comunica a una fibra acrílica hecha por un método de hilado en húmedo, y que tiene globalmente sección recta triangular, la peculiaridad de forma microscópica representada por las fórmulas relativas:

$$\frac{\sqrt{d}}{p} \geq \frac{1}{8} \quad \text{y} \quad \frac{l}{p\sqrt{d}} \leq 8 \quad (1)$$

$$\frac{\sqrt{d}}{a} \geq \frac{\sqrt{3}}{24} \quad \text{y} \quad \frac{l}{a\sqrt{d}} \leq 16 \quad (2)$$



el brillo de la fibra será perfeccionado notablemente, se mantendrán dentro del intervalo de valores numéricos deseado tanto el grado de lustre en superficie especular a 60°, que muestra la actividad de reflexión óptica del monofilamento, como el índice de contraste, que muestra el brillo, entendido correctamente en forma del producto final.

Ahora se describirán en detalle las condiciones de producción de fibra para comunicar a una fibra acrílica la forma peculiar de sección recta definida por las fórmulas relativas (1) y (2), es decir, los medios concretos para conseguir el segundo objeto de la presente invención.

El segundo objeto de la presente invención se alcanza hilando una solución de hilado en un baño de coagulación a una temperatura de -10 a 15°C, ajustando las concentraciones de sal inorgánica en la solución de hilado y solución de coagulación, para que estén dentro del intervalo de las fórmulas relativas:

$$-2 < x - \frac{y}{4} \leq 3 \quad (4)$$

$$35 \leq y \leq 49 \quad (5)$$

(donde y es la concentración de sal inorgánica, en %, en la solución de hilado, y x es la concentración de sal inorgánica, en %, en el baño de coagulación), y manteniendo la relación de suministro, definida como la velocidad media de flujo de la solución de hilado a través del orificio de hilado dividida entre la velocidad de arrastre del filamento de fibra coagulada, dentro del intervalo



de 0,5 a 3,0, en el hilado en húmedo de una fibra acrílica usando una hilera que tiene orificios de hilado en forma de Y o aproximadamente en forma de Y, y comunicando luego el filamento de fibra un estiramiento representado por la siguiente fórmula relativa:

$$16X_1 + 2.5X_2 - 3X_3 \leq 31 \quad (7)$$

(donde X_1 es la proporción de estiramiento en frío a temperatura ambiente, X_2 es la proporción de estiramiento primario en caliente, en agua caliente, y X_3 es la proporción de estiramiento secundario por el calor de vapor de agua).

Es decir, por adopción de las condiciones limitadas de producción de fibra, antes mencionada, se puede producir una fibra acrílica que tiene una sección recta triangular en la que la parte de borde periférico está finamente curvada y se mantienen dentro de un intervalo adecuado tanto el índice de contraste como el grado de reflexión en superficie especular a 60° .

Según el hallazgo de los autores de la presente invención, cuando el índice de contraste definido por $100 \lg(h_0/l_0)$, basado en la peculiaridad de forma macroscópica de la sección recta de una fibra, está dentro del intervalo de 15 a 50, o más preferiblemente de 20 a 40, y se hace que el valor del grado de lustre en superficie especular a 60° , basado en la peculiaridad de forma microscópica, sea al menos 35, se comunicará a la fibra acrílica un brillo calmado sedoso. Aquí, el valor de la superficie especular a 60° puede ser representado cuan-

11 NOV



titativamente como función de la multiplicación por estiramiento, en una serie de operaciones de estiramiento desde el estiramiento en frío hasta el estiramiento secundario por el calor de vapor de agua. Según los resultados de experimentos hechos por los autores de la presente invención, se reconoció un alto grado de correlación entre el valor L medido del grado de lustre en superficie especular a 60° y la multiplicación por estiramiento, y se aclaró que el valor supuesto L_0 del grado de lustre a 60° podía ser representado por la siguiente fórmula (6), en función de las multiplicaciones por estiramiento individuales X_1 , X_2 y X_3 .

$$L_0 = 66 - 16X_1 - 2.5X_2 + 3X_3 \quad (6)$$

Es decir, para mantener el valor del antes mencionado índice de contraste, entre 15 y 50, o más preferiblemente entre 20 y 40, según se recomienda en la presente invención, es necesario mantener una forma curva determinada en la parte del borde periférico de la sección recta de la fibra, y mantener en al menos 35 el valor del grado de lustre en superficie especular a 60° , que es un brillo basado en la peculiaridad de forma microscópica.

Como medio de conseguir este objeto, se propone adoptar una serie de operaciones de estiramiento definidas por la siguiente fórmula relativa:

$$16X_1 + 2.5X_2 - 3X_3 \leq 31 \quad (7)$$

4.11.71.

376098



derivada de la fórmula relativa (6) antes mencionada. Además, no se desvía en nada del espíritu de la invención la aplicación de un lavado con agua desolvatadora disolvente al filamento de fibra que ha salido del baño de coagulación o que ha sido estirado en frío según un procedimiento normal en tal operación de producción de fibra, para proporcionar una operación de secado entre el estiramiento primario en agua caliente y el estiramiento secundario por el calor de vapor de agua, o aplicar un tratamiento térmico relajador, en condiciones apropiadas de temperatura, al filamento de fibra, tras el estiramiento secundario.

El hecho a observar es que cuando se adopta una serie de condiciones de estiramiento definidas por las fórmulas relativas antes mencionadas, el valor L del grado de reflexión en superficie especular a 60° mostrado por una fibra real, y el valor L_0 del grado de reflexión en superficie especular a 60° teórico, calculado por la fórmula relativa (6) antes mencionada, mostrarán una correspondencia muy grande, dentro de ± 6 .

Es innecesario decir que en la producción de fibras acrílicas por un método de hilado en húmedo, en caso de que una serie de condiciones de producción de fibra, desde el hilado al estiramiento, se desvíen del intervalo que puede ser tomado por las operaciones combinadas integralmente antes mencionadas, no se podrá esperar que se forme una forma de borde periférico peculiar con la que se mejore notablemente el brillo, ni, naturalmente, obtener una correspondencia deseable entre el grado de lustre en superficie especular a 60° y el índice

376098



de contraste, entre sí.

Al poner en práctica la presente invención, es preferible que la temperatura de la solución de hilado esté comprendida entre 40 y 80°C. Si la temperatura de la solución de hilado es menor que 40°C, la presión de
5 retorno sobre la hilera aumentará, y se estorbará la continuación de un hilado suave. En el caso de que la temperatura de la solución de hilado sea mayor que 80°C, la composición formadora de fibra será coloreada, y se reducirá notablemente el valor comercial de la fibra obtenida.
10

Además, al poner en práctica la presente invención, en el caso de que las condiciones del baño de coagulación se desvíen del límite inferior definido por las fórmulas relativas (4) y (5), la velocidad de coagulación de la solución de hilado aumentará en exceso, se formará una estructura de envuelta-ánima-núcleo, y se impedirá comunicar un borde periférico curvado determinado, en el primer objeto de la presente invención, a la fibra acrílica. Por otra parte, es sabido que en el caso de que las condiciones en el baño de coagulación excedan del límite superior de las fórmulas relativas (4) y (5), la velocidad de coagulación del filamento de fibra se reducirá notablemente, los filamentos de fibra se pegarán entre sí, y el hilado continuo será impedido, y, aún en el caso de que se continúe el hilado, los filamentos de fibra tipo gel obtenidos serán lavados con agua en forma no coagulada, por tanto serán desvitrificados, y se reducirá su calidad. En la presente invención
20
25
30 es necesario tomar un intervalo de 0,5 a 3 como relación

376098



preferible de suministro de la solución de hilado. Tal relación de suministro es particularmente requerida con el fin de mantener un hilado estabilizado. Usualmente, en caso de que la relación de suministro sea mayor que 5 3, incluso si se adopta una forma del orificio de hilado en forma de Y, o aproximadamente en forma de Y, la forma de la sección recta del filamento de fibra realmente obtenido será aproximadamente circular, y será difícil formar una peculiaridad de forma microscópica de la sección recta de una fibra conocida como lo que se llama 10 una fibra con sección recta de forma diferente.

El filamento de fibra que ha pasado por el baño de coagulación es sometido luego a una serie de operaciones de estiramiento definidas por la fórmula relativa (7), es decir, el estiramiento en frío a temperatura 15 ambiente, el estiramiento primario en caliente, en agua caliente, y además el estiramiento secundario en un medio calentado con vapor de agua. Entre estas operaciones de estiramiento, el estiramiento en frío y el estiramiento 20 primario en caliente dan al filamento de fibra un alargamiento sustancial, sin destruir la estructura envuelta-ánima-núcleo formada principalmente en la operación del baño de coagulación, aceleran la orientación de los componentes formadores de fibra, dan al filamento de fibra 25 la resistencia requerida, y se convierten en factores para formar una forma curvada apropiada, definida por las fórmulas relativas (1) y (2), en la parte del borde periférico del filamento de fibra. Por otra parte, el filamento de fibra sometido al estiramiento primario en caliente es secado según un procedimiento normal, es con- 30



ducido luego a un medio de calentamiento con vapor de a
gua, y es sometido al estiramiento secundario. Tal esti-
ramiento secundario es para estirar más el filamento de
fibra que tiene la forma del borde periférico curvado for-
5 mada por una serie de operaciones, desde el baño de coa-
gulación al estiramiento primario en agua caliente, de
manera que se puede comunicar a la fibra acrílica obte-
nida finalmente un grado de lustre en superficie especu-
lar a 60° e índice de contraste deseables. Por las fórm-
10 ulas relativas (6) o (7) se entenderá que para elevar
el valor del grado de lustre en superficie especular a
60° es eficaz fijar la relación de estiramiento en frío
y la relación de estiramiento primario en agua caliente,
de manera que sean lo menores posible, y fijar la rela-
15 ción de estiramiento secundario por calor de vapor de a
gua de manera que sea lo mayor posible, y particularmen-
te hacer pequeña la relación de estiramiento en frío.

El hecho de que el valor L_0 calculado del gra-
do de lustre en superficie especular a 60°, definido por
20 la proporción X_1 de estiramiento en frío, proporción X_2
de estiramiento primario en caliente, en agua caliente,
y proporción X_3 de estiramiento secundario en caliente,
por calor de vapor de agua, muestre una correspondencia
muy favorable, dentro de ± 6 , con el valor L realmente
25 medido del grado de lustre a 60° mostrado por una fibra
acrílica que tiene una forma peculiar de sección recta
basada en la presente invención, y muestre también una
correspondencia favorable con el valor del índice de con-
traste de $100 \log(h_0/l_0)$, que es un brillo basado en la
30 peculiaridad de forma macroscópica de la sección recta



de la fibra, será un hallazgo a observar, respecto a que la evaluación cuantitativa y evaluación cualitativa del brillo pueden ser previstas totalmente.

Como compuestos monómeros copolimerizables con el acrilonitrilo, que forman una fibra de acrilonitrilo de la presente invención, se pueden enumerar esteres acrílicos tales como acrilato de metilo y acrilato de etilo, ésteres carboxílicos vinílicos, tales como formato de vinilo y acetato de vinilo, estireno, alfa-metilestireno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, metacrilonitrilo, amidas tales como acrilamida, metacrilamida y alfa-metilangretalamida, y sus derivados N-sustituídos, ácidos mono- y dicarboxílicos insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico y ácido maleico, y sus sales, ácidos sulfónicos insaturados tales como ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico y ácido estirensulfónico, y monómeros insaturados que contienen nitrógeno básico, tales como vinilpiridina y sus derivados, vinilpirrolidona, metacrilato de dimetilamino etilo, cloruro de 2-hidroxi- y 3-metacriloxipropiltrimetilamnio. Además, como soluciones acuosas de sales inorgánicas, a usar como disolventes, y soluciones coaguladoras, en la presente invención, se pueden mencionar las soluciones acuosas de tiocianatos tales como tiocianato sódico, tiocianato potásico, tiocianato cálcico y tiocianato amónico. Además, también se pueden usar sales tales como cloruro de cinc, cloruro cálcico, perclorato sódico y perclorato potásico.

La presente invención ha revelado que el brillo de una fibra acrílica por un sistema de hilado en hú



modo puede ser determinado por la correspondencia de los niveles cualitativos y cuantitativo del brillo, basada en las peculiaridades de forma macroscópica y microscópica de la sección recta de la fibra y un medio concreto para comunicar a fibras acrílicas tal forma peculiar de la sección recta y tal brillo, y es un hallazgo muy significativo en el que el brillo, que ha sido bastante discutido solo como característico de fibras sintéticas por un sistema de hilado en húmedo, es sistematizado para que sea aplicable, incluso a la mejora de las evaluaciones cuantitativa y cualitativa de fibras sintéticas acrílicas por un sistema de hilado en fusión que tiene una forma peculiar de la sección recta. Además, como efecto adicional de la presente invención, se pueden mencionar la mejora del tacto y del volumen, basados en la peculiaridad de forma de la sección recta de la fibra.

Estos efectos sorprendentes de la presente invención solo pueden ser conseguidos combinando integralmente los requisitos de constitución antes mencionados, y dan una sugerencia muy eficaz para la mejora del brillo de fibras acrílicas por un método de hilado en húmedo, que aún no ha sido aclarado sustancialmente.

A continuación se presentan ejemplos de la presente invención. Sin embargo, la presente invención no está limitada en absoluto por las descripciones de estos ejemplos, en los que, a no ser que se especifique otra cosa, el tanto por ciento está basado en peso, por regla general.

30
4.11.71.

Ejemplo 1

376098



Dos clases de soluciones de hilado, con una concentración de copolímero de 11,3%, y una concentración de NaSCN del 37%, preparadas respectivamente disolviendo en una solución acuosa concentrada de NaSCN un copolímero preparado copolimerizando acrilonitrilo, acrilato de metilo y metililsulfonato sódico, en proporción de 91/8,73/0,27, y un copolímero preparado copolimerizando acrilonitrilo y acetato de vinilo, en proporción de 89/11, como componentes formadores de fibra acrílica, fueron calentadas a una temperatura de 70°C y fueron suministradas a un baño de coagulación consistente en una solución acuosa de 12% de NaSCN a una temperatura de -3°C, usando una hilera que tenía la forma de sección recta mencionada más adelante.

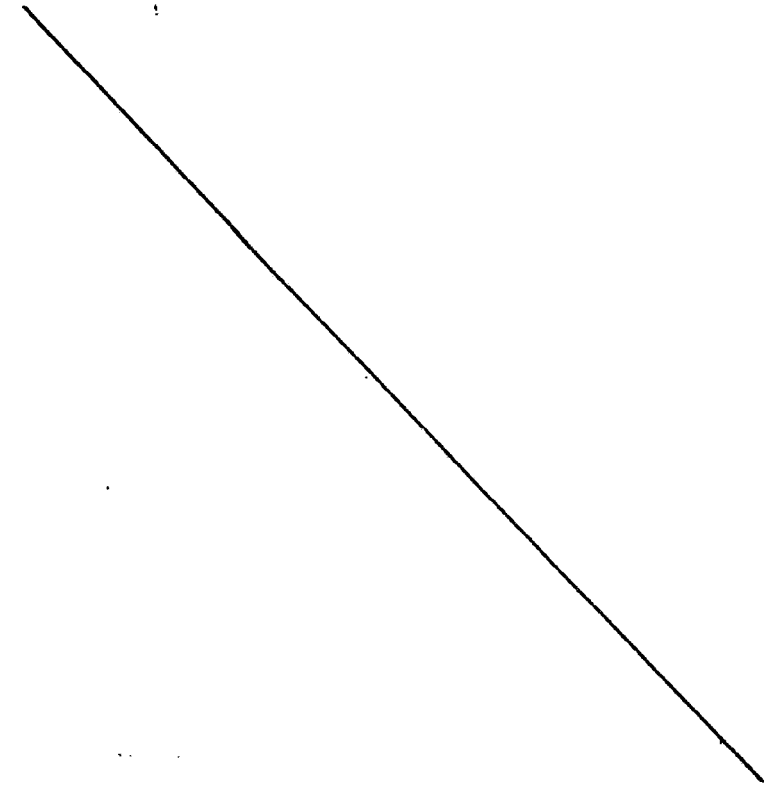
Como dispositivo de hilado se usó una hilera de oro-platino en la que se hicieron 50 orificios en forma de Y, en cada uno de los cuales se dispusieron radialmente tres ranuras rectangulares, de manera que la diferencia de fase pudiera ser 120°, la longitud desde el centro de las zonas de cruce de las ranuras radiales hasta el extremo de la ranura, en la dirección longitudinal, fué 0,15 mm, y la anchura de la ranura fué 0,003 mm. Se hizo que el valor de la proporción de suministro de dicha solución de hilado, en el baño de coagulación, fuera 1,8. Se hizo que la velocidad final de hilado por la salida de la máquina de estiramiento con vapor de agua fuera 140 m/min. Así, el filamento de fibra hilada fué sometido a coagulación en el baño de coagulación, a estiramiento en frío a temperatura ambiente, a lavado con agua, a estiramiento primario en caliente en agua hirviendo,

4 MAR. 1970



a secado bajo las condiciones de temperatura de una temperatura de termómetro húmedo de 115°C y una temperatura de termómetro seco de 70°C, aplastamiento, estiramiento secundario por calor de vapor de agua a 120°C, 5 tratamiento térmico de relajamiento en atmósfera de calor de vapor de agua a 127°C, y tratamiento de secado por acción de calentamiento seco a 105°C, para hacer una fibra acrílica que tenía una sección recta triangular.

10 Aquí se variaron la proporción X_1 de estiramiento en frío, proporción X_2 de estiramiento primario y proporción X_3 de estiramiento secundario. La correspondencia con el grado de lustre en superficie especular a 60°, de la fibra acrílica obtenida, se muestra en la siguiente tabla 1.



376098

4.11.71.

Tabla 1

Nº	Componentes formadores de fibra	X ₁	X ₂	X ₃	Proporción total de estiramiento.	Valor L medio del grado de lustre en superficie especular a 60º.	Valor L ₀ supuesto del grado de lustre en superficie especular a 60º.
1	Acrlonitrilo/acrilato de metilo/metil-sulfonato sódico	1,5	1,5	4,44	10	58	52
2	"	1,5	2	3,33	10	53	47
3	"	1,5	3	2,22	10	46	41
4	"	1,5	4	1,66	10	32	37
5	"	1,5	5	1,33	10	27	33
6	"	1,5	6	1,11	10	26	30
7	"	2	5	1,0	10	27	24
8	"	2	5	1,0	10	28	24
9	"	1,5	2	5,2	15,6	57	53
10	"	2	2	5,2	20,8	39	45
11	"	2,5	2	5,2	26,0	42	37



376098

4.11.71.

Tabla 1 (cont.)

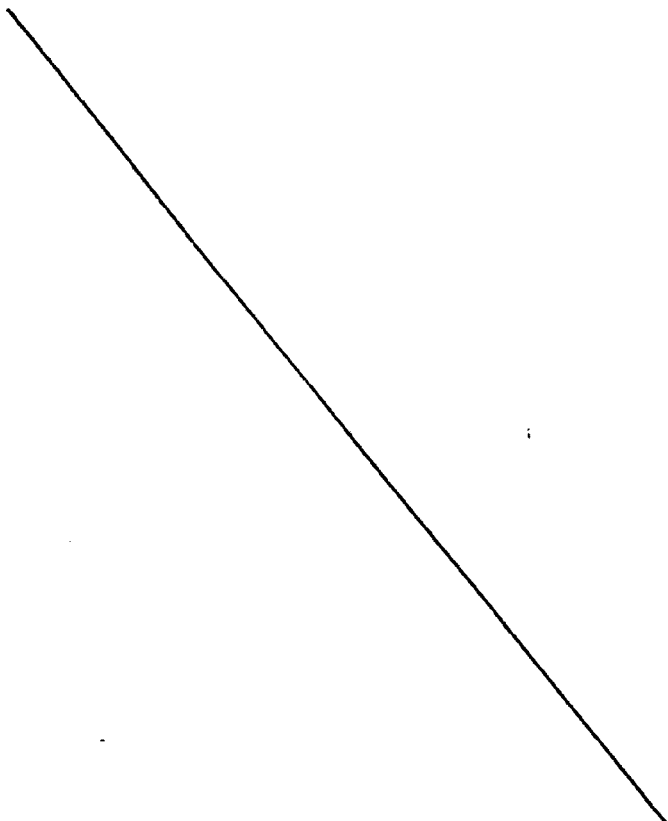
12	Acrilonitrilo/acrilato de metilo/metallil-sulfonato sódico	3	2	5,2	31,2	33	29
13	"	2	2	2,0	8	29	35
14	"	2	2	3,0	12	40	38
15	"	2	2	4,0	16	40	41
16	"	2	2	6,0	24	51	47
17	"	2	5	1,0	10	29	24
18	"	2	2	4,7	18,8	52	43
19	"	2	2	6,3	25,2	58	48
20	"	2	2	7,9	31,6	59	53
21	Acrilonitrilo/acetalto de vinilo	2	5	1,0	10	29	24
22	"	2	2	4,7	18,8	40	43
23	"	2	2	6,3	25,2	42	48
24	"	2	2	7,9	31,6	47	53
25	"	2	2	9,4	37,6	56	57



376098



Además, para hacer igual a 3 deniers la finura del monofilamento de la fibra acrílica finalmente obtenida, para que fuera conveniente medir el índice de contraste, se varió en el hilado la proporción de suministro en las condiciones de hilado antes mencionadas. 5 Se midieron realmente los valores de l , p y a que representan la peculiaridad de la forma de la sección recta de la fibra obtenida, y también se midieron el índice de contraste y el grado de lustre en superficie especular a 60° . Se muestran en la tabla 2.



25.2.70

Tabla 2

Nº	Proporción de estiramiento en frío, X_1	Proporción de estiramiento en agua caliente X_2	Proporción de estiramiento con vapor de agua, X_3	Proporción de estiramiento total, X_4	Valor I medido del grado de lustre en superficie a 60º	Indice de con traste	Proporción de suministro	Forma de la sección recta (mm).			
								d	l	p	a
6	1,5	6	1,11	10	26	13	1,1	3	26	1,1	0,6
9	1,2	2	5,2	12,5	59	23	1,3	3	25	14	2,1
10	1,5	2	5,2	15,6	57	22	1,7	3	26	12	1,9
13	3	2	5,2	31,2	33	17	3,3	3	25	4	1,4
14	2	2	2	8	29	16	0,9	3	26	0,7	0,4
15	2	2	3	12	40	20	1,3	3	26	7,4	1,5

I 28 I

376098





Se entenderá, por una serie de estos resultados de ensayos, que en caso de que no se satisfagan las condiciones de la solución de hilado y del baño de coagulación definidas por las fórmulas 4 y 5 y las condiciones de estiramiento definidas por la fórmula 7, el valor medido del grado de lustre en superficie especular a 60° se desviará del intervalo deseable en la presente invención, y, por tanto, también se reducirá la propiedad de contraste de la fibra.

10

Ejemplo 2

Se preparó una solución de hilado con una concentración de copolímero del 11% y una concentración de NaSCN del 44%, disolviendo en una solución acuosa concentrada de NaSCN un copolímero preparado copolimerizando acrilonitrilo, acrilato de metilo y ácido metalilsulfónico, en proporción de 91/8,7/0,3, como componentes formadores de fibra acrílica. La solución de hilado, a una temperatura de 60°C, fué suministrada a un baño de coagulación consistente en una solución acuosa de NaSCN a una temperatura de -3°C, mientras se mantenía una proporción de suministro de la solución de hilado igual a 1,5. Se usó como hilera una hilera de oro-platino que tenía 4180 orificios en forma de Y, en cada uno de los cuales se dispusieron radialmente tres ranuras rectangulares, de manera que la diferencia de fase fuera 120°C, La longitud desde el centro de la intersección de las ranuras radiales hasta el extremo de la ranura, en la dirección longitudinal, fuera 0,16 mm en cada uno de dos lados y 0,20 mm en el lado restante, y la anchura de cada ranura fuera 0,03 mm.

15

20

25

30

24.2.70



Las condiciones de hilado, salvo las relaciones de estiramiento, fueron iguales que en el ejemplo 1. En la tabla 3 se muestra la tendencia del grado de lustre en superficie especular a 60° con la variación de la multiplicación de estiramiento.

Tabla 3

Nº	Proporción de estiramiento en frío, X_1	Proporción de estiramiento en su caliente, X_2	Proporción de estiramiento con vapor de agua, X_3	Proporción total de estiramiento	Valor L_{me} dado del grado de lustre en superficie especular a 60°	Valor L_{qs} puesto del grado de lustre en superficie especular a 60°
1	1	3	6	18	68	61
2	1	4	6	24	49	58
3	1,5	2	6	18	55	55
4	1,5	3	6	27	51	52
5	2	2	6	24	50	47
6	3	2	6	36	45	31
7	1	2	6	12	77	63.
8	1	2	5	10	72	60

376098



Ejemplo 3

Se preparó una solución de hilado con una concentración de copolímero del 11% y una concentración de NaSCN del 48%, disolviendo en una solución acuosa concentrada de NaSCN un copolímero preparado copolimerizando acrilonitrilo, acrilato de metilo y metacrilato de dimetilaminoetilo, en proporción de 88/9/3, como componentes formadores de fibra acrílica, y fué mantenida a una temperatura de 50°C y fué hilada en un baño de coagulación de una solución acuosa de 12% de NaSCN. Se usó como hilera hecha de un policarbonato, y en la que se hicieron 3108 orificios de hilado que tenían la misma forma de abertura que en el ejemplo 1, y una hilera del mismo material en la que se hicieron 15000 aberturas circulares de un diámetro de 0,095 mm. Se hizo una fibra acrílica de 3 deniers según todas las mismas operaciones que en el ejemplo 1, salvo en que la relación de suministro de solución de hilado y las relaciones de estiramiento fueron variadas, respectivamente, como se muestra en la tabla 4. También se mencionan en la tabla 4 las propiedades físicas de las fibras obtenidas.

26.2.70

Tabla 4

Nº	1	2	3	4
Forma de la sección req ta de la fibra	Triangular	Triangular	Circular	Circular
Hilera	3108 orificios en Y	3108 orifi- cios en Y	1500 orificios de 0,095 mm de diámetro	15000 orificios de 0,095 mm. de diámetro
Proporción de suministro	2,5	2,0		
Proporción de estiramiento to en frío, X ₁	1,5	2	1,5	2
Proporción de estiramiento to en agua caliente, X ₂	2,7	7	2,7	5
Proporción de estiramiento to con vapor de agua, X ₃	5	1	5	1
Finura, deniers	3,0	3,0	3,0	3,0
Resistencia en seco, g/denier	4,3	3,4	4,3	3,6
Alargamiento en seco, g/denier	30	27	34	44
Resistencia de nudo, g/denier	2,6	2,1	3,3	2,9

376008



26.2.70

Tabla 4 (cont.)

Alergamiento de nudo, %	16	19	24	34
Módulo de Young (g/denier) a la temperatura normal	50	30	50	45
Módulo de Young (G/denier) en agua caliente a 95°C	0,95	0,60	0,95	0,6
Indice de contraste	22	15	19	15
Grado de lustre en superficie especular a 60°	53	20	55	30
Resplandor	Presente	Ausente	Ausente	Ausente
Peculiaridad de forma	()	28		
	p()	4		
	a()	0,7		

! 33 !

376008





Esta solicitud que corresponde a la presentada en Japón, el 3 de Febrero de 1969, bajo el número 8366/69, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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

10 1.- Un procedimiento para producir fibras acrílicas de brillo mejorado, caracterizado por extruir una solución de hilado en un baño de coagulación, a una temperatura de -10 a 15°C, ajustar la concentración de la sal inorgánica en la solución de hilado y la solución de coagulación para que esté en una gama de las fórmulas
15 relativas

$$- 2 \leq x - \frac{y}{4} \leq 3 \quad (3)$$

$$35 \leq y \leq 49 \quad (5)$$

(en las que y es una concentración de sal inorgánica (en %) en la solución de hilado, y x es una concentración de sal inorgánica (en %) en el baño de coagulación) y mantener la proporción de suministro definida como la velocidad media de flujo de la solución de hilado a tra-

20
15.4.70.

- 34 - 376098

11 ENE



vés del orificio de hilado/velocidad de descarga del filamento de fibra coagulada, en un intervalo de 0,5 a 3,0 en el hilado en húmedo de una fibra sintética acrílica, utilizando una hilera que tiene orificios de hilado en forma de Y o aproximadamente en forma de Y, y, a continuación, realizar un estiramiento representado por la siguiente fórmula relativa

$$16X_1 + 2,5X_2 - 3X_3 \leq 31 \quad (7)$$

(en la que X_1 es la proporción de estiramiento en frío a la temperatura ambiente, X_2 es la proporción de estiramiento en caliente, primario, en agua caliente, y X_3 es la proporción de estiramiento secundario por calor de vapor).

2.- "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR FIBRAS ACRILICAS DE BRILLO MEJORADO".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 ENE 1972

P. A.

376098

Alberto...
Por Foucaud

15.4.70.
G.D.S.-

376098

4 MAR 1952



Fig. 1

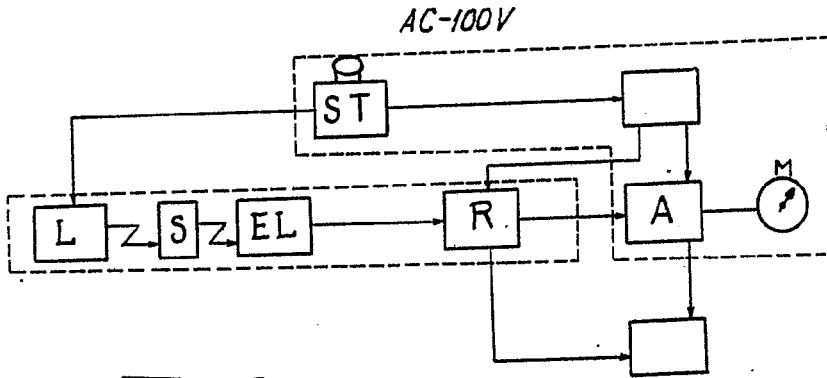


Fig. 2

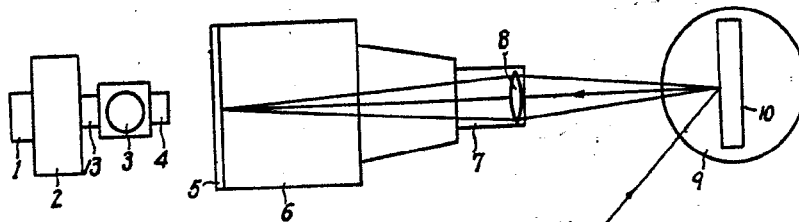


Fig. 3

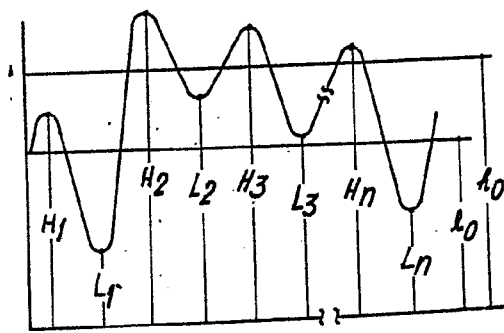
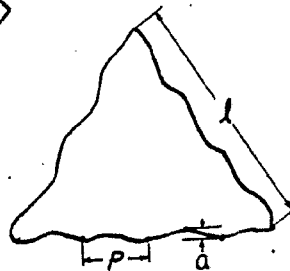


Fig. 4




 For Patent