

4 1 2 3 3 2

29



P.- 53.401

Akzo NV/K17

Espagne

Int. Cl. 2. DOLF, DOLH

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA

F.C. 3-4-75

por VEINTE años

A nombre de AKZO NV

entidad holandesa

establecida en 76 Velperweg, Arnhem, Holanda

por: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE FIBRAS RIZADAS DE  
POLIMEROS DE ACRILONITRILO"

(Clase Internacional DOLF)

21-3-73

- 1 -

412332



La presente invención se refiere a nuevas fi  
bras de polímeros de acrilonitrilo que poseen un rizado  
natural estable de intensidad elevada, y de notables pro  
piedades textiles, particularmente un poder cubriente -  
5 elevado y un tacto que recuerda al de la lana.

En la Memoria de la presente invención se adop-  
tan las definiciones siguientes:

- Se entiende por fibras: todo filamento con-  
tinuo o toda fibra discontinua obtenida por cortado de fi  
10 lamientos continuos o de cables textiles formados por un  
conjunto de un gran número de filamentos, sin torsión no-  
table.

- Se entiende por polímeros de acrilonitrilo:  
los homopolímeros, los copolímeros de todo tipo, en blo-  
15 que, de injerto, u otros, y las mezclas homogéneas de po-  
límeros y/o de copolímeros de acrilonitrilo.

- Se entiende por rizado natural: un rizado ob-  
tenido por empleo de condiciones de hilatura particulares,  
y especialmente por empleo de baños de hilado especiales.  
20 En el rizado natural se excluye todo rizado resultante de  
la inyección en la hilera de dos o varias disoluciones de  
hilado, con el fin de obtener un filamento de dos o varios  
componentes de propiedades de contracción diferentes.

- Se entiende por fibras acrílicas: cualquier  
25 fibra de polímeros de acrilonitrilo, cuyas definiciones se



412332

han dado anteriormente.

El rizado de una fibra acrílica se obtiene en general por un medio mecánico cualquiera, ya sea por com  
presión, por falsa torsión, por paso entre engranajes den  
5 tados o por cualquier otro medio conocido. Este rizado me  
cánico se da durante los tratamientos posteriores de la  
fibra acrílica hilada por vía húmeda o en seco, por lo que  
es una operación suplementaria costosa. Además, este tipo  
de rizado no es estable frente a tratamientos en húmedo y  
10 en caliente.

Es también conocido el obtener un rizado por extrusión por medio de hileras de tipos particulares de dos o varias cargas de hilatura de composición distinta.

Estas fibras llamadas bicompuestas, en el ca  
15 so de empleo de dos cargas de hilatura, están formadas  
de dos componentes de características de contracción di-  
ferentes, provocando la aparición de un rizado en los tra  
tamientos ulteriores.

El rizado natural, al que se refiere la soli-  
20 citud de patente, excluye este tipo de rizado y los proce  
dimientos empleados para obtenerlo.

La presente invención tiene por objeto nuevas  
fibras rizadas acrílicas caracterizadas por un corte trans  
versal del tipo de alubia encorvada sobre sí misma, forman  
25 do al menos dos grandes lóbulos alargados, eventualmente

412332

29



con abatimiento de las partes delgadas de los lóbulos. Además de este corte particular, las fibras acrílicas están caracterizadas por una estructura compacta de espesor variable a lo largo de la periferia, que envuelve una estructura interior menos densa, lo que produce una asimetría estructural.

Estas fibras se caracterizan por una asimetría entre los centros de gravedad de la estructura compacta periférica y la estructura interna menos densa, lo que supone una asimetría de contracción que provoca, en los tratamientos posteriores, la aparición de un rizado estable de intensidad elevada.

La presente invención se refiere igualmente al procedimiento de obtención de estas fibras acrílicas.

La idea de base para obtener un rizado natural es crear en estado de coagulación dos estructuras diferentes, repartidas asimétricamente en la sección particular del filamento. Al tener cada estructura su propio valor de contracción, el rizado tiene que aparecer en el curso de los tratamientos posteriores: escaldadura, secado, vaporizado, efectuados sin tensión.

Las disoluciones de hilado, o cargas de hilatura de polímeros de acrilonitrilo, que pueden ser de un tipo cualquiera, en un disolvente orgánico de un tipo conocido, son hiladas en un primer baño frío de hilado de

412332

29



poco poder de coagulación, de modo que se coagulan de modo incompleto los filamentos, que a continuación son estirados en un segundo baño caliente de hilado, de poder de coagulación más elevado, de modo que se consiga rápidamente la coagulación. Los filamentos que salen del segundo baño de estirado citado sufren los tratamientos habituales de lavado, engrase, escaldadura, secado, vaporizado y eventualmente cortado.

En la escaldadura, secado y vaporizado, que se efectúan en estado libre sin tensión, se pone de manifiesto el rizado natural de los filamentos.

En el procedimiento que constituye el objeto de la presente invención se emplea, como primer baño de hilado de poco poder de coagulación, un disolvente clorado, que es el tricloroetano-1,1,1, eventualmente en mezcla con una pequeña cantidad de un disolvente orgánico para los polímeros acrílicos.

Según la P. Británica 711.344, es conocido el emplear un baño único de hilado que contiene parafinas cloradas de estructura simétrica, tales como el tetracloruro de carbono, el dicloruro de etileno y el tetracloroetano simétrico.

La P. Británica Nº 706.262 reivindica el empleo de un baño coagulante que contiene tetracloruro de carbono.

412332



Según la P. Francesa 1.271.610, la polimerización de acrilonitrilo se efectúa en una mezcla de di metilformamida y un líquido orgánico que es, a la vez, un no disolvente del poliacrilonitrilo y un agente de  
5 transferencia de cadenas mediocre, tal como una cetona, benceno, tolueno, etc.

Estas disoluciones son coaguladas eventualmen  
te en hidrocarburos clorados.

Todas estas patentes enfocan la obtención de  
10 fibras acrílicas no rizadas. En la P. Francesa Nº 1.334.857 se menciona, sin embargo, que las fibras obtenidas según la P. F. 1.271.610, es decir, siguiendo una técnica de polimerización particular, se rizan espontáneamente si se estiran los filamentos y si se secan en estado rela-  
15 jado.

Las condiciones de hilado dadas en esta paten  
te son imprecisas, y no se hace ninguna mención en cuan-  
to al tipo de corte y de la estructura obtenida.

El estado de la técnica no permitía concebir  
20 fibras rizadas acrílicas caracterizadas por un corte de tipo de alubia encorvada sobre sí misma, formando dos - grandes-lóbulos alargados y una estructura doble asimétrica de tipo compacto en la periferia y menos densa o porosa en el centro. Además, los conocimientos anterio-  
25 res no permitían sospechar los efectos imprevistos y no-

412332

29



tables obtenidos con el empleo de una hilatura en un primer baño frío que contiene, como único o principal constituyente, tricloroetano-1,1,1, y con el estirado de los filamentos coagulados de modo incompleto en un segundo baño caliente, de modo que se consigue rápidamente la coagulación.

El efecto imprevisto es tanto más sorprendente por cuanto que el empleo de tricloroetano-1,1,2 como constituyente principal del baño de hilado, siendo mantenidas todas las demás condiciones, no permite obtener el efecto de rizado buscado. Esta comprobación sorprendente no encuentra hasta el momento explicaciones científicas claramente establecidas.

Por tricloroetano-1,1,1 se entiende el disolvente puro y el disolvente comercial, que puede contener una cierta cantidad de estabilizantes, cuyo contenido en los límites habituales no tiene efecto alguno sobre las propiedades notables de las fibras acrílicas rizadas obtenidas según la invención.

Las fibras acrílicas nuevas, de corte y de estructura particulares, están caracterizadas por un rizado natural de gran intensidad. Estas fibras encuentran aplicaciones en numerosos sectores de la industria textil, y entre otros en el sector de las alfombras y los tapices.

Además, se ha observado que las nuevas fibras

412332

29



acrílicas que constituyen el objeto de la presente invención presentan características textiles superiores desde los puntos de vista de aspecto, abrigo, resiliencia y resistencia a la abrasión.

5            Además, se ha observado que los tapices acrílicos confeccionados a partir de estas fibras se tiñen muy fácilmente en pieza, contrariamente a los tapices confeccionados a partir de fibras acrílicas de tipos conocidos, cuyo rizado se ha obtenido por procedimientos distintos a  
10 los que se reivindican.

La descripción que sigue será comprendida mejor con ayuda de la figura 1, que representa esquemáticamente una serie de cortes de fibras acrílicas, 1º, no según la invención, a, b, c y d, y 2º, según la invención, e, f, g  
15 y h.

En la figura 1 se han representado esquemáticamente algunos cortes de tipos de fibras acrílicas conforme y no conforme a las reivindicaciones de la presente invención. Los cortes representados por las letras a, b, c y  
20 d no cumplen las condiciones de las reivindicaciones. Los cortes son circulares, elípticos y del tipo de alubia clásico no encorvada sobre sí misma. Por el contrario, las fibras según la invención, representadas por las letras e, f, g y h se caracterizan simultáneamente:

25            - por un corte transversal del tipo de alubia

412332

29 MAR 1973



encorvada sobre sí misma, de modo que se forman al menos dos grandes lóbulos alargados, (1) y (2), separados  
-por una escotadura más o menos profunda (3),  
5 con eventual abatimiento de las partes delgadas (4) y (5) de los lóbulos, y  
-por una estructura compacta de espesor variable (6) a lo largo de la periferia del corte, que envuelve una estructura interna menos densa (7),  
10 lo que produce una asimetría estructural.

Como puede verse en la figura 1, la forma del núcleo de estructura menos densa, eventualmente porosa, se adapta en general a la de la piel de espesor variable.  
15 Cuando mayor es la asimetría del corte, más aumenta la intensidad del rizado. Esta intensidad de rizado se mide en forma de extensibilidad, definido como la diferencia entre las longitudes de las fibras medidas bajo cargas correspondientes a 1000 metros y a 100 metros de fibra, diferencia expresada en % de la longitud en estado completamente des-  
20 rizado. En principio, se admite que la longitud en estado completamente desrizado corresponde a la longitud bajo la carga correspondiente al peso de 1000 metros. La diferencia que resulta de ello es mínima.

Si  $l_1$  y  $l_2$  son las longitudes medidas respectivamente bajo una carga correspondiente a 100 y a 1000 me-  
25



412332

tros de fibra, la extensibilidad está expresada por la relación:

$$E = \frac{l_2 - l_1}{l_2} \times 100$$

5 Hay que advertir que este valor de extensibilidad no es necesariamente nulo en el caso de una fibra clásica no rizada. En efecto, toda fibra presenta una configuración que no corresponde nunca a una linealidad perfecta. Se considera que una fibra que presenta una extensibilidad de 1 a 2 no está prácticamente rizada.

10 Las fibras acrílicas rizadas del tipo que se reivindica se obtienen por elección de las condiciones de hilado asociadas al empleo de un baño de hilado frío que contiene tricloroetano-1,1,1.

15 El procedimiento se caracteriza por el hilado de disoluciones de polímeros de acrilonitrilo:

- en un primer baño frío de hilado de bajo poder de coagulación, que contiene como único o principal constituyente tricloroetano-1,1,1, durante un tiempo tal que los filamentos sean coagulados de modo incompleto, y

20 - el estirado de los filamentos en un segundo baño caliente de hilado, de poder de coagulación más elevado, para conseguir brutalmente la coagulación, y, después del lavado y otros tratamientos conocidos,

25 - la escaldadura, el secado, y el vaporizado

412332

29



de las fibras en estado libre sin tensión.

Para comprender mejor la invención, se exami-  
narán a continuación los factores críticos que condicio-  
nan los medios a poner en práctica para la obtención de  
5 las nuevas fibras del tipo que se reivindica.

1º) Baño de hilado

a) Naturaleza del baño de hilado

Para determinar el efecto de la naturaleza del  
10 baño, se han empleado diferentes disolventes clorados pu-  
ros como baño de hilado.

Las hilaturas se han realizado con una concen-  
tración unitaria de 17 dtex a partir de una carga clási-  
ca de 25% de polímeros acrílicos en dimetilformamida, La  
15 carga ha sido hilada por medio de una hilera de 200 orifi-  
cios/ de diámetro de 0,14 mm, en un baño de hilado que  
contenía el disolvente puro a 20°C.

Los filamentos resultantes, después de un re-  
corrido de 110 cm. en el primer baño, son estirados al  
20 700% en un segundo baño a 98°C, compuesto de 90% de agua  
y 10% de dimetilformamida. Los cordones son después lava-  
dos, engrasados, cortados, escaldados, secados a 50-80°C,  
y sometidos a la acción de vapor saturado.

La tabla 1 siguiente resume las característi-  
25 cas medidas:

412332

29



Tabla 1

	<u>Tricloro etileno</u>	<u>Tetracloro roetileno</u>	<u>Tricloroetano- 1,1,1</u>	<u>1,1,2</u>
Tenacidad, g/tex	31,0	29,5	30,5	23
5 Alargamiento, %	50	44	46	66
Tenacidad del bucle, g/tex	8	14	11	18
Alargamiento del bucle, %	7	18	13	25
Extensibilidad %	1,25	1,6	5,8	1,7

10

Los resultados obtenidos muestran el efecto imprevisto del empleo del tridoroetano-1,1,1 como baño de hilado, que es el único compuesto que da una extensibilidad elevada. Además, se ha comprobado que los baños de hilado que comprenden tricloroetano-1,1,1 dan fibras de corte trans

15 versal que responde a las reivindicaciones de las nuevas fibras de la presente invención.

El tricloroetileno da cortes dentados de un tipo clásico sin formación de lóbulos. El tetracloroetileno da cortes del tipo de alubia clásico (forma representada por

20 c y d en la fig. 1) y el tricloroetano-1,1,2 da cortes del tipo hexagonal más o menos regular.

b) Composición del baño de hilado

25

Para determinar el efecto de la composición del

412332

29

29



baño de hilado, la carga de hilado empleada para los ensayos anteriores ha sido hilada en baños de tricloroetano-1,1,1 (TCE) con diferentes contenidos de dimetilformamida (DMF).

5 En la tabla 2 se resumen los resultados de estos ensayos:

Tabla 2

10	Composición del baño	100% de TCE	90% de TCE 10% de DMF	80% de TCE 20% de DMF	70% de TCE 30% de DMF
	Tenacidad, g/tex	30	31	30	27
	Alargamiento, %	49	50	51	58
	Tenacidad del bucle, g/tex	10,5	10,8	12,5	11,8
	Alargamiento del bucle, %	12	14	20	25
15	Extensibilidad, %	6,5	5,8	4	1

20 Se comprueba que la intensidad de la extensibilidad o del rizado es tanto más elevada cuanto mayor es el contenido de disolvente clorado, para alcanzar un máximo en el caso de empleo del disolvente puro. Se comprueba, además, que los cortes de las fibras acrílicas son del tipo e, f, h (fig. 1) con una proporción mayoritaria de cortes de los tipos f y g en el caso de empleo de tricloroetano-1,1,1 puro o que contiene 10% de dimetilformamida. Para

412332<sup>29</sup>

un contenido de 30% de dimetilformamida, la fibra ya no está rizada.

Los baños de contenido de dimetilformamida más alto (30%) dan fibras de cortes de los tipos d, c, b y a (fig. 1). Los ensayos muestran igualmente que el rizado va unido a la forma del corte que no presenta eje de simetría muy neto.

En la práctica, el contenido de disolvente (del polímero de acrilonitrilo) de la mezcla con el tri cloroetano-1,1,1 no debe exceder de 25%, y preferiblemente debe ser inferior a 15%.

c) Temperatura del baño de hilado

Los ensayos han sido realizados a partir de una carga de hilado del tipo mencionado anteriormente, hilada en un baño de hilado que contiene 85% de tricloroetano-1,1,1 y 15% de dimetilformamida, a diferentes temperaturas: 10, 20 y 30°C.

Tabla 3

Temperaturas del baño :	10°C	20°C	30°C
Tenacidad, g/tex	25	26	25
Alargamiento, %	52	50	49
Tenacidad del bucle, g/tex	11,6	11,4	12,4
Alargamiento del bucle, %	16	13	18
<u>Extensibilidad, %</u>	<u>6,4</u>	<u>4,9</u>	<u>3,7</u>

412332

29



Los resultados dados en la tabla 3 muestran el efecto favorable de un descenso de la temperatura, permaneciendo constantes todas las demás condiciones de hilado. El aumento de la amplitud del rizo por el descenso de la temperatura del baño de hilado se explica por el hecho de que el gel del polímero del acrilonitrilo es regenerado tanto menos cuanto más baja es la temperatura. El descenso de la temperatura del baño de hilado debe tener como consecuencia hacer más lentos los cambios osmóticos y presentar al gel en el estirado en un estado menos regenerado.

Se comprueba igualmente que los baños a temperaturas más altas, 30°C por ejemplo, dan fibras de las que un cierto número presenta cortes de los tipos c y d (fig. 1). Por el contrario, las fibras obtenidas por hilado en baños llevados a 10°C y 20°C muestran cortes del tipo e, f, g y h según la invención. La temperatura debe ser mantenida en la práctica por debajo de 30°C, y preferiblemente por debajo de 25°C.

d) Duración de la permanencia en el baño de hilado.

Una de las condiciones suplementarias para la obtención de las fibras de estructura asimétrica y de corte del tipo reivindicado, es limitar el tiempo de

412332

29



permanencia, es decir el recorrido en el baño de hilado, de tal modo que los filamentos que están recién hilados sean coagulados de modo incompleto.

5 La velocidad de coagulación de una carga de polímeros de acrilonitrilo de hilado que contiene tricloroetano-1,1,1 es muy lenta.

10 Se ha comprobado que el contenido de dimetilformamida del gel a la salida del baño disminuye fuertemente y rápidamente con el tiempo. En las condiciones de trabajo citadas anteriormente, el tiempo de permanencia en el baño de hilado ha sido de 25 segundos. En estas condiciones, la coagulación a la salida del baño es muy débil. Se ha comprobado además, por examen con microscopio electrónico, que cuanto más baja es la velocidad de coagulación, más compacta es la estructura del gel obtenido. A la salida del baño de hilado el filamento presenta una estructura compacta en su parte exterior, mientras que el núcleo permanece coagulado imperfectamente.

20 Si se prolonga la duración de la permanencia en el baño de hilado por encima de 5 minutos en las condiciones de trabajo citadas anteriormente, se ha comprobado que los filamentos presentan una estructura compacta que se extiende por todo el corte, no creando asimetría, y, por consiguiente, no provocando el efecto de ri

25

412332

29



zado.

Se obtiene igualmente una estructura compacta uniforme si se introduce en estado libre una fibra acrílica, obtenida por hilado en un baño de tricloroetano-1,1,1 que contiene 10% de dimetilformamida, en un baño de igual composición durante 24 h. a igual temperatura, de modo que se complete la coagulación. Las fibras así obtenidas presentan un corte del tipo que se reivindica, pero no poseen la doble estructura asimétrica. Estas fibras no forman rizos.

El grado de coagulación es también función de la concentración unitaria de los filamentos hilados. En efecto, cuanto más débil es la concentración unitaria, más rápidamente progresa la coagulación.

El tiempo de permanencia en el primer baño de hilado debe ser tal que sea débil la coagulación del gel de poliacrilonitrilo. Este tiempo es evidentemente una función de la velocidad de hilado. En la práctica debe ser inferior a 2 minutos, y preferiblemente inferior a 1 minuto.

2º) Segundo baño de coagulación con estirado simultáneo

En el curso de la etapa de estirado en caliente,

412332<sup>29</sup>



debe conseguirse brutalmente la coagulación del núcleo, con la obtención de una estructura diferente de la de la periferia, menos densa y relativamente porosa.

5 El estirado es igualmente un factor crítico que condiciona los efectos de rizado. En efecto, se ha comprobado que si se conseguía la coagulación en estado libre en agua hirviendo sin estirado, las fibras presentan un corte transversal formado por dos lóbulos, pero separados por una escotadura menos profunda y de una estructura simétrica que no da ningún rizado. El estirado en caliente es -  
10 una de las condiciones necesarias para la obtención de un valor de extensibilidad elevado, y se selecciona en un valor superior a 200%, y preferiblemente superior a 400%.

15 a) Naturaleza del segundo baño de coagulación

Es sabido que los baños de hilado que contienen agua y un contenido de dimetilformamida inferior a 75% poseen un poder de coagulación elevado frente a disoluciones de polímeros de acrilonitrilo.

20 Es evidente que la naturaleza del baño de estirado será tal que se obtenga una coagulación rápida del núcleo del filamento, coagulado de modo incompleto en el primer baño de hilado.

Si se escogía como baño de estirado un baño de la

412332



misma naturaleza que la escogida para el primer baño de hilado, es decir de poco poder de coagulación, no se conseguirá más que continuar la coagulación lenta, que no puede dar más que una estructura compacta homogénea.

5 Tales fibras no presentan ningún efecto de rizado.

Puede elegirse todo tipo de baño de estirado que provoque una coagulación brutal de las disoluciones de polímeros de acrilonitrilo. Preferiblemente se emplea agua o baños acuosos que contienen una cantidad inferior a 75% del disolvente empleado para la disolución del polímero acrílico. Preferiblemente, el contenido de disolvente es inferior a 60%.

b) Temperatura del segundo baño de coagulación y % de estirado

15 El estirado de las fibras incompletamente coaguladas que salen del primer baño de hilado debe efectuarse necesariamente en caliente en el segundo baño de hilado, llamado de estirado.

Tabla 4

ESTIRADO			Extensibilidad %
en	t°C	%	
Aire	21°C	300	1 - 2
Agua	15°C	300	1 - 2
Agua	95°C	300	7 - 9
Agua	95°C	600	8 - 9
25 Agua	95°C	800	9 - 13

412332



Los resultados muestran que el estirado en frío no permite obtener valores elevados de extensibilidad. Se observa que el aumento del estirado en caliente provoca un aumento del valor de extensibilidad. La temperatura del baño de estirado es función de la naturaleza del baño escogido, y del punto de ebullición de los constituyentes presentes. Debe ser superior a 60°C e inferior al punto de ebullición del baño citado. Preferiblemente, esta temperatura se selecciona superior a 80°C e inferior o igual a 100°C.

Si se elige como baño de estirado una mezcla de agua y dimetilformamida en cantidad inferior al 75%, es aconsejable emplear los valores preferibles citados anteriormente.

3º) Escaldadura, secado y vaporizado en estado libre sin tensión

Las fibras acrílicas, que salen del segundo baño de coagulación, experimentan los tratamientos clásicos de lavado, engrasado, corte, escaldadura, secado y vaporizado, aplicados en un orden cualquiera, con eventual supresión de uno de los tratamientos habituales.

Se ha observado que para aumentar la intensidad de rizado de las fibras acrílicas de corte y de estructura del tipo reivindicado, la temperatura inicial de secado debía ser, preferiblemente, inferior a 60°C.

La aparición del rizado, si se obtiene en el

412332



curso del secado, es una operación que exige un procedimiento de secado y un tipo de secador que permitan a las fibras la mayor libertad posible de contracción, y de aquí la necesidad de trabajar sin tensión.

5                    La tabla 5 da la intensidad de extensibilidad o de rizado para diferentes temperaturas iniciales de secado.

Tabla 5

Temperaturas	Extensibilidad, %
22°C	8,8
33°C	7,2
60°C	6,9

10

Se observa que cuanto más baja es la temperatura inicial de secado, más alto es el valor de extensibilidad.

15

El factor crítico es la temperatura al comienzo del secado. Sin embargo, esta temperatura no es un elemento esencial para la obtención de las nuevas fibras reivindicado, si bien permite ampliar el efecto de rizado observado.

20

Los ejemplos que siguen, que no limitan la invención en modo alguno, harán comprender mejor el procedimiento reivindicado.

412332



EJEMPLO 1

Preparación de la carga de hilado

Un copolímero que comprende 93% de acrilonitri-  
lo, 6% de metacrilato de metilo, y 1% de un compuesto sul-  
fónico insaturado, es disuelto en dimetilformamida de mo-  
do que se obtiene una disolución apta para ser hilada, de  
5 25% de polímero. Esta disolución es enviada a la hilera a  
una temperatura de 60°C.

Condiciones de hilatura.

La carga de hilatura obtenida anteriormente es  
10 hilada a través de una hilera de 2500 orificios de 0,13 mm.  
de diámetro, en un primer baño de hilado que comprende 90%  
en peso de tricloroetano-1,1,1 y 10% de dimetilformamida,  
a una temperatura de 15°C.

Las velocidades de expulsión en la hilera y de  
15 arrastre del filamento gelificado son, respectivamente, de  
11 y 4,37 m/minuto. La longitud del trayecto en el baño de  
hilado es de 1,15 m, lo que corresponde a un tiempo de per-  
manencia de 14 segundos. A la salida del baño de hilado, el  
filamento incompletamente regenerado es estirado un 630% en  
20 un baño de estirado con una concentración de 75% de agua y  
25% de dimetilformamida, a una temperatura de 100°C. El tri-  
cloroetano-1,1,1, que se desprende por la acción del calor,  
es condensado y recogido. A continuación, el cable es lava-  
do en contracorriente con agua. Una vez filtrado con suc-

29 MAR 1973

412332

ción, el cable es engrasado y después cortado en fibras cortas de 180 mm.

La borra de fibras así obtenidas es presecada a una temperatura de 50°C hasta la obtención de una humedad de 15%.

La temperatura es aumentada entonces hasta 80°C, y mantenida hasta la obtención de una humedad de 0,5%.

La borra vaporizada en vapor saturado durante 30 minutos se caracteriza por una tenacidad de 25 g/tex, un alargamiento de 45%, una extensibilidad de 6%, y un corte del tipo reivindicado.

#### EJEMPLO 2

El filamento coagulado según las condiciones del ejemplo 1 es estirado un 650% en un baño que comprende 50% de dimetilformamida y 50% de agua, a la temperatura de ebullición de la mezcla.

El hilo, exento de su disolvente por lavado, es cortado a la longitud deseada, e introducido durante 20 segundos en agua hirviendo; a continuación es secado a 100° y vaporizado a 100°. La fibra rizada resultante presenta una tenacidad de 21 g/tex, un alargamiento de 67%, y una extensibilidad de 12%.

#### EJEMPLO 3

La misma carga que la del ejemplo 1 fué hila-

412332



da en baños llevados a una temperatura de 20°C, de una longitud de 1,15 m, que contenían respectivamente tricloroetano-1,1,1 y tricloroetano-1,1,2.

Los filamentos obtenidos a partir de una hilera de 200 orificios de 0,14 mm. fueron estirados un 630% en una disolución acuosa de 25% de dimetilformamida, a 100°C. Los cables son lavados, engrasados y cortados según las técnicas conocidas. Las fibras cortas resultantes son secadas a una temperatura de presecado de 50°C, y a continuación vaporizado.

La tabla 6 da las características de las fibras así obtenidas.

Tabla 6

		Primer baño de hilado		
		Tricloroetano-1,1,1 + 3% de DMF	Tricloroetano-1,1,2 + 3% de DMF	+10% de DMF
15	Concentración, decitex	17	17	17
	Tenacidad, g/tex	24,5	23	26
	Alargamiento, %	53	66	54
20	Tenacidad, bucle	9,8	18	10,7
	Alargamiento, bucle	17	25	20
	Extensibilidad	6,0	1,7	1,1
	Corte	tipo reivindicado	hexagonal	hexagonal

412332



Los resultados dados en el ejemplo 3 muestran indiscutiblemente el efecto imprevisto obtenido con el empleo del tricloroetano-1,1,1 en el primer baño de hilado. Su sustitución por tricloroetano-1,1,2 no permite  
5 obtener una fibra rizada del corte y de la estructura reivindicados.

El procedimiento de obtención de fibras rizadas de polímeros de acrilonitrilo de cortes transversales del tipo de alubia encorvada sobre sí misma, de manera que se forman al menos dos grandes lóbulos alargados,  
10 y que poseen además una estructura asimétrica, se caracteriza por:

- el hilado en un primer baño frío de bajo poder de coagulación, a una  $t^{\circ}C$  inferior a  $30^{\circ}C$ , que  
15 contiene tricloroetano-1,1,1, o sus mezclas con menos de 25% de disolvente de los polímeros de acrilonitrilo, de modo que se coagulen incompletamente los filamentos, siendo inferior a 2 minutos la duración de la permanencia en el baño,  
20 y
- el estirado de los filamentos citados en un segundo baño caliente de hilado, de poder de coagulación más elevado, a una temperatura comprendida entre  $60^{\circ}C$  y su punto de ebullición, de modo  
25 que se consigue brutalmente la coagulación,

412332

29



y después el lavado y demás tratamientos conocidos,

- la escaldadura, el secado y el vaporizado de las fibras en estado libre, sin tensión.

5 Según una realización preferible de la invención, el procedimiento se caracteriza por:

- el hilado en un primer baño frío de bajo poder de coagulación, a una temperatura inferior a 25°C, que contiene tricloroetano-1,1,1 ó sus mezclas con me--  
10 nos de 15% de un disolvente de los polímeros de acrilonitrilo, de modo que se coagulan incompletamente los filamentos, siendo el tiempo de permanencia en el baño inferior a 1 minuto, y
- el estirado de los filamentos citados en un segundo  
15 baño caliente de hilado, de poder elevado de coagulación, a una temperatura entre 80°C y 100°C, de modo que se consigue brutalmente la coagulación, y después el lavado y demás tratamientos conocidos,
- la escaldadura, el secado y el vaporizado en estado  
20 libre. Con el fin de aumentar la amplitud del rizado, la temperatura inicial de secado se selecciona preferiblemente por debajo de 60°C.

25 El disolvente del polímero de acrilonitrilo es elegido preferiblemente entre la dimetilformamida, la dimetilacetamida, el dimetilsulfóxido y el carbonato de etile-

412332



no. Puede ser conveniente igualmente cualquier otro disolvente, sea de tipo mineral u orgánico.

El procedimiento que se reivindica puede ser empleado en cualquier tipo de hilado húmedo.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 7 de Marzo de 1.972, bajo el número 72-03038, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial.

#### REIVINDICACIONES

10 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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Un procedimiento de obtención de fibras rizadas de polímeros de acrilonitrilo, caracterizado por: hilar disoluciones de dichos polímeros en un primer baño frío de bajo poder de coagulación, a una t°C inferior a 30°C, que contiene tricloroetano-1,1,1 o sus mezclas con menos de 25% de un disolvente de los polímeros de acrilonitrilo,  
20 de modo que los filamentos son coagulados incompletamente,

21-3-73

412332



siendo inferior a 2 minutos el tiempo de permanencia en el baño; estirar dichos filamentos en un segundo baño caliente de hilado, de poder más elevado de coagulación, a una temperatura comprendida entre 60°C y su punto de ebu  
5 llición, de modo que se consigue brutalmente la coagulación, y después lavar y aplicar los demás tratamientos conocidos; escaldar, secar y vaporizar fibras en estado libre, sin tensión.

2ª.- Un procedimiento de obtención de fibras  
10 rizadas de polímeros de acrilonitrilo según la reivindicación 1ª, caracterizado por: hilar, en un primer baño frío de bajo poder de coagulación, a una temperatura inferior a 25°C, que contiene tricloroetano-1,1,1 o sus  
15 mezclas con menos de 15% de disolvente de los polímeros de acrilonitrilo, de modo que los filamentos son coagula  
dos incompletamente, siendo inferior a 1 minuto el tiempo de permanencia en el baño, y estirar dichos filamentos en un segundo baño caliente de hilado, de poder elevado de coagulación, a una temperatura entre 80°C y 100°C, de  
20 modo que se consigue brutalmente la coagulación, y después escaldar, secar y vaporizar las fibras en estado libre.

3ª.- Un procedimiento de obtención de fibras  
rizadas de polímeros de acrilonitrilo según las reivindi  
25 caciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la temperatura ini

13

29 MAR 1973



412332

cial de secado se mantiene por debajo de 80°C.

4ª.- Un procedimiento de obtención de fibras rizadas de polímeros de acrilonitrilo según las reivindicaciones 1ª, 2ª y 3ª, caracterizado porque el disolvente empleado en mezcla con el tricloroetano-1,1,1 en el primer baño de hilado es elegido entre la dimetilformamida, la dimetilacetamida, el dimetilsulfóxido y el carbonato de etileno.

5ª.- Procedimiento de obtención de fibras rizadas de polímeros de acrilonitrilo.

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

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

25 MAR 1973

Madrid,

P. A. Alberto de Eizaburu  
Per Fodas *Arte*

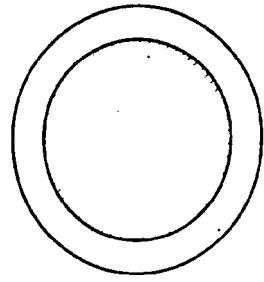
21-3-73

PBG. *Rey*

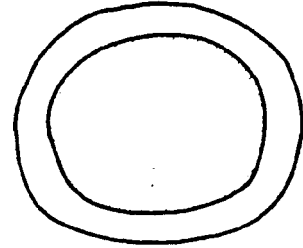
412332



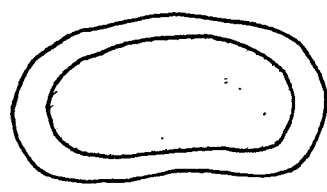
FIG.1



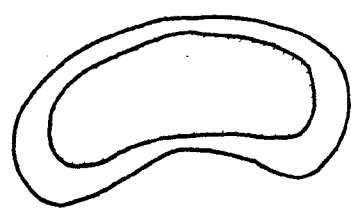
a



b



c



d

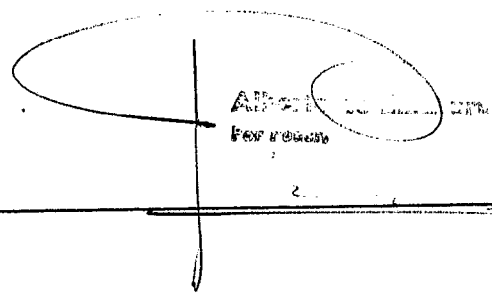
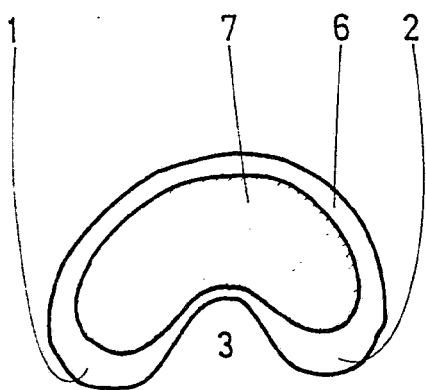
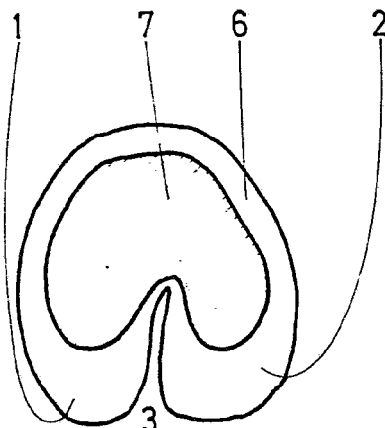


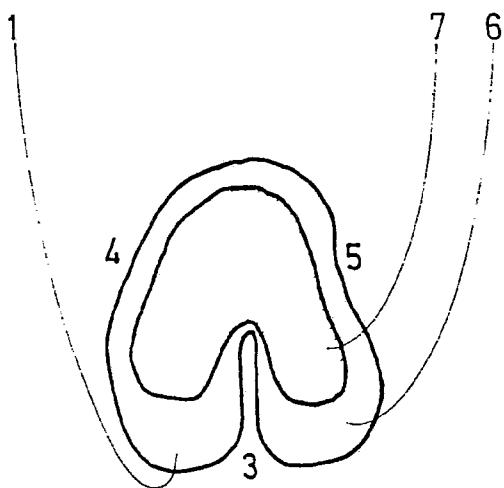
FIG.1 412332



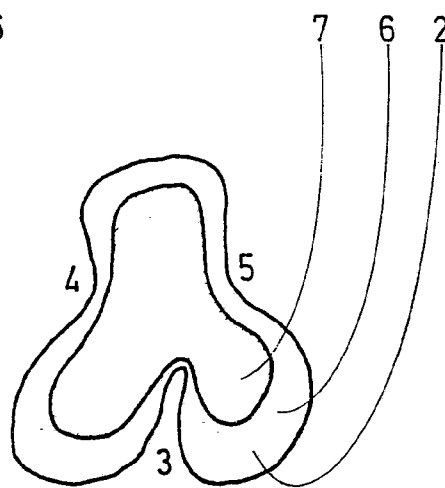
e



f



g



h

