



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ NUMERO	⑩ A I
	455.275	
	⑫ FECHA DE PRESENTACION	
	22-1-1977	

PATENTE DE INVENCION

P.- 64.984  
Case (025) E

⑩ PRIORIDADES:		
⑪ NUMERO	⑫ FECHA	⑬ PAIS
19568 A/76	26-1-76	Italia
⑭ FECHA DE PUBLICIDAD	⑮ CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑯ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	D01 F	
⑰ TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE FIBRAS ACRILICAS YUXTAPUESTAS DE DOS COMPONENTES"		
⑱ SOLICITANTE (S)		
SNIA VISCOSA Societa Nazionale Industria Applicazioni Viscosa S.p.A.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
16, Via Montebello, Milán, Italia		
⑳ INVENTOR (ES)		
Giorgio CAZZARO y Alberto PASIN		
㉑ TITULAR (ES)		
㉒ REPRESENTANTE		
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		

P.-64.984

1                   La presente invención se refiere a la producción  
de fibras acrílicas mixtas de dos componentes del tipo lla-  
mado "yuxtapuestas", es decir fibras constituidas por dos  
polímeros diferentes, unidos paralelamente, y que, gracias  
5 a las diferentes propiedades de contracción de los políme-  
ros componentes, poseen un rizado potencial intrínseco que  
puede desarrollarse en una etapa adecuada del procedimiento  
de transformación.

Es sabido que el grado de rizado depende de la  
10 diferencia de composición de los dos polímeros, o más exac-  
tamente copolímeros, que constituyen la fibra mixta.

La diferencia estructural entre los dos componen-  
tes ha de tener un cierto valor para producir diferencias  
de contracción tales que causen un rizo cuantitativamente  
15 adecuado y estable en la etapa de desarrollo.

Sin embargo, los intentos de obtener fibras mix-  
tas de dos componentes no han alcanzado un éxito completo  
por las exigencias contrapuestas que se requieren. Por un  
lado, se necesita una marcada diferencia de composición en  
20 tre los polímeros componentes para obtener un buen rizo.  
Por otro lado, esta gran diferencia de composición causa  
incompatibilidades entre los mismos polímeros, lo que se  
traduce por ejemplo en una inadecuada unión de los mismos,  
una baja resistencia del rizo que lleva a una fragilidad,  
25 que a su vez se debe a veces a tensiones internas que de-  
penden de las diferentes características de los componen-  
tes, a dificultades de coagulación por el hecho de que es  
necesario coagular dos componentes diferentes en un baño  
de coagulación, cuando se usa un procedimiento de hilado en  
30 húmedo tal como el que se considera en la presente inven-

1 ción, etc.

Entre los comonomeros empleados junto al acrilonitrilo para la fabricación de esta clase de fibras, pueden citarse los comonomeros hidrófobos que tienen un carácter neutro, cuyos homopolímeros muestran un bajo punto de reblandecimiento y una alta plasticidad, tales como, particularmente, por citar los comonomeros más ampliamente usados, los ésteres acrílicos y metacrílicos y el acetato de vinilo. También según la técnica conocida, se emplean otros tipos de comonomeros que tienen capacidad para impartir a la fibra la propiedad de fijar los colorantes, y en particular los comonomeros que contienen grupos sulfónicos.

De lo dicho se deduce claramente que el problema de fabricar una fibra acrílica que sea perfectamente satisfactoria desde todos los puntos de vista presupone la conciliación de exigencias que son intrínsecamente contradictorias entre sí, es decir por un lado la necesidad de diferenciar los componentes de modo suficientemente drástico para obtener altas diferencias de contracción y por lo tanto rizados fuertes, y por otro la necesidad de emplear copolímeros que puedan llegar a soldarse fácilmente uno con otro, que no produzcan fragilidad en fibra mixta, y que tengan características de coagulación similares en un baño de coagulación común.

La presente invención se basa en el descubrimiento sorprendente de que es posible establecer una serie de condiciones críticas y óptimas, gracias a las cuales se consiguen simultáneamente las ventajas y características que son aparentemente contrapuestas e irreconciliables entre sí. En particular, la invención permite obtener fibras acrí

1      licas mixtas que tienen un alto rizado potencial, que pue-  
de desarrollarse en una etapa adecuada del procedimiento  
de transformación, por ejemplo en los tratamientos norma-  
les en un baño caliente, y en particular en los tratamien-  
5      tos normales de teñido, y donde la compatibilidad de los  
polímeros componentes es todo lo perfecta posible, de mo-  
do que su coagulación simultánea y su unión tienen lugar  
de un modo óptimo.

10      Un objeto de la invención es una fibra mixta  
constituída por dos componentes de copolímeros de acrílo-  
nitrilo, en la que se consiguen todos los resultados indi-  
cados anteriormente. La expresión "componentes de copolí-  
meros de acrílonitrilo", o incluso de modo abreviado "com-  
ponentes de copolímeros", significa, en esta memoria y en  
15      las reivindicaciones, productos de la copolimerización de  
acrilonitrilo con otros monómeros copolimerizables con  
acrilonitrilo, copolimerización en la que el acrílonitrilo  
se emplea en una proporción de al menos 85% en peso del pe-  
so total de los monómeros.

20      Las características de la presente invención se  
derivan de un conjunto de condiciones coordinadas que coo-  
peran en la producción de los resultados industriales de-  
seados.

25      Un primer grupo de tales condiciones se refiere  
a la constitución de los copolímeros componentes, que cons-  
tituyen las dos partes de la fibra mixta de dos componen-  
tes, soldadas o unidas paralelamente. Estas condiciones son  
tal como se especifican a continuación:

30      1) ambos copolímeros componentes comprendidos en la fibra  
mixta de dos componentes comprenden como comonomero,

1           juntamente con acrilonitrilo, al menos un éster de un áci-  
do orgánico, preferiblemente un éster de ácido acrílico o  
metacrílico, o un éster de vinilo, tal como acrilato de me-  
tilo o acetato de vinilo, estando comprendido el contenido  
5           medio de unidades monómeras procedentes de dicho éster en  
los dos componentes de la fibra mixta (es decir, el prome-  
dio de los dos contenidos de dichas unidades monómeras en  
los dos componentes), entre 4,5 y 5,7%, y preferiblemente  
entre 4,7 y 5,4%.

10           Todos los tantos por ciento de unidades monóme-  
ras de la memoria, los ejemplos y las reivindicaciones, es-  
tán calculados como tales, salvo si se especifica otra co-  
sa.

15           2) La diferencia en el contenido de unidades monómeras que  
se derivan de dicho éster entre los dos componentes, de-  
terminada como la diferencia entre los dos contenidos  
expresadas en tantos por ciento, está comprendida entre  
1,9 y 3,2, preferiblemente entre 2,2 y 2,8, y más prefe-  
riblemente es de 2,4.

20           3) Ambos polímeros componentes contienen unidades monómeras  
que se derivan de un comonomero que contiene grupos sul-  
fónicos (como por ejemplo alilsulfonato de sodio, meta-  
-alilsulfonato de sodio o estirenosulfonato de sodio,  
etc), o una pluralidad de tales comonomeros, en tal gra-  
do que el contenido medio de dichas unidades en los dos  
25           componentes de la fibra mixta de dos componentes esté  
comprendido entre 40 y 60, y preferiblemente 50, meq.  
de ácido por kg de fibra.

30           4) La diferencia entre los contenidos de unidades monómeras  
de dichos comonomero o comonomeros que contienen grupos

1 sulfónicos de los dos componentes de la fibra mixta, es  
tá comprendida entre 0 y 25, preferiblemente entre 10  
y 20, y más preferiblemente es de 15 meq. de ácido por  
kg de fibra.

5 5) El copolímero componente del hilo mixto de dos componen-  
tes que contiene el tanto por ciento más alto de unida-  
des monómeras que se derivan de dicho éster, contiene  
también el tanto por ciento más alto de unidades monó-  
meras que se derivan de dicho comonomero que contiene  
10 grupos sulfónicos.

6) El peso molecular de los dos comonomeros es muy pareci-  
do, y preferiblemente es igual en los dos.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención  
es una fibra acrílica mixta de dos componentes "yuxtapues-  
tos" obtenida acoplando dos copolímeros, que tienen pesos  
15 moleculares muy próximos, basados en acrilonitrilo, al me-  
nos un éster acrílico o vinílico, y al menos un monómero  
que contiene grupos sulfónicos, caracterizada por el hecho  
de que, en los dos copolímeros que constituyen la fibra  
20 mixta de dos componentes

a) el contenido medio de unidades monómeras que se deri-  
van de dicho éster está comprendido entre 4,5 y 5,7%,  
estando la diferencia entre los contenidos de dichas  
unidades de los dos copolímeros comprendida entre 1,9  
25 y 3,2;

b) el contenido medio de las unidades monómeras que se de-  
rivan de dicho comonomero que contiene grupos sulfóni-  
cos está comprendido entre 40 y 60 meq. de ácido por  
kg de fibra, no siendo la diferencia entre los conteni-  
30 dos de dichas unidades de los dos copolímeros superior

1 a 25 meq. de ácido por kg de fibra, siendo el copolíme-  
ro que contiene el tanto por ciento más alto de unidades  
monómeras que se derivan del éster también el que contie-  
ne el tanto por ciento más alto de unidades monómeras  
5 que se derivan del comonomero que contiene grupos sulfó-  
nicos.

La observancia de las condiciones especificadas  
permite obtener una fibra mixta de dos componentes en la que  
la unión física entre los dos componentes es fuerte y esta-  
10 ble, y en la que los componentes son perfectamente compati-  
bles de todas formas en lo que se refiere a todos los tra-  
tamientos que tienen que experimentar durante su acoplamiento  
y después del mismo, y en particular el tratamiento de  
hilado en húmedo y los posteriores tratamientos térmicos,  
15 mecánicos y químicos, mientras que simultáneamente la dife-  
rencia de propiedades entre dichos componentes es lo sufi-  
cientemente marcada para aportar todas las propiedades dese-  
das de los hilos mixtos de dos componentes, en particular la  
obtención de un rizo fuerte y estable.

20 No hay que olvidar que los copolímeros componentes  
pueden prepararse a partir de más de tres comonomeros, es de-  
cir a partir de no sólo acrilonitrilo, un éster y un monóme-  
ro que contiene grupos sulfónicos, como se ha dicho hasta  
ahora, sino también con adición de otro comonomero (u otros  
25 comonomeros) (i); sin embargo, en tal caso, el comonomero  
o comonomeros adicionales (i) han de añadirse en cantidades  
sustancialmente iguales para los dos comonomeros, para no in-  
troducir desigualdades físicas y químicas indeseables.

El tanto por ciento de las unidades monómeras de  
30 los dos copolímeros componentes según la invención está com-

1 prendido dentro de los límites siguientes: unidades monóme-  
ras que se derivan de ACN, de 92,0 a 96%, y preferiblemen-  
te 93-96%; unidades monómeras que se derivan de un éster  
5 acrílico o vinílico, de 3 a 7%, y preferiblemente de 3,5 a  
6,5%, estando constituido el resto por las unidades monóme-  
ras que se derivan de un comonomero que contiene grupos sul-  
fónicos, y posiblemente de otros comonomeros.

A las condiciones anteriores referentes a la cong-  
titución de los copolímeros componentes, se les añaden pre-  
10 feriblemente, para alcanzar resultados óptimos, condicio-  
nes relacionadas con el proceso de hilado, definidas como  
sigue:

A) Las concentraciones de las disoluciones de hilado de los  
15 dos componentes son, preferiblemente, sustancialmente  
iguales, y de cualquier modo su diferencia no es supe-  
rior al 5% de la concentración inferior (así por ejem-  
plo, si la concentración de una disolución es de 20%,  
la de la otra disolución no ha de ser mayor de 21%).

B) Las temperaturas de las dos disoluciones de los dos com-  
20 ponentes que han de llevarse a la etapa de hilado, medi-  
da en la proximidad de las hileras de extrusión, son,  
preferiblemente, sustancialmente iguales, y de cualquier  
modo la posible diferencia de temperaturas no es supe-  
rior a 10°C.

C) La extrusión de los dos componentes tiene lugar preferi-  
25 blemente en proporciones aproximadamente iguales, y de  
cualquier modo la diferencia entre las cantidades de las  
dos disoluciones de hilados llevadas a la extrusión, cal-  
culadas en contenido de polímero, no es superior al 5%.

30 D) Ambas disoluciones de hilado contienen agua, y el tanto

1 por ciento medio de agua contenido en las dos disoluciones está comprendido entre 1% y 4%, preferiblemente 2,5%  
5 en peso, y la diferencia entre los contenidos de agua de las dos disoluciones, calculado como diferencia entre los dos tantos por ciento, no es superior a 2, y la disolución que contiene el copolímero que contiene el más alto tanto por ciento de éster contiene el mayor tanto por ciento de agua.

10 E) El baño de hilado es un baño conocido per se y está constituido por una mezcla de disolvente de hilado y agua. El disolvente de hilado es un disolvente orgánico mezclable con agua, y normalmente es dimetilformamida, o podría ser dimetilacetamida o dimetilsulfóxido. Cuando se usa dimetilformamida, los tantos por ciento en peso  
15 en los dos baños de coagulación son 50-60% de dimetilformamida y 50-40% de agua. La temperatura de los baños, conocidos per se, está comprendida normalmente entre 13 y 20°C. Las disoluciones según las condiciones anteriores tienen viscosidades muy próximas o sustancialmente  
20 iguales.

Las condiciones que han de respetarse preferiblemente para obtener resultados óptimos, en cuanto a los tratamientos después de la coagulación, son las siguientes:

- 25 I) los filamentos que han experimentado hilado se someten a un estiramiento de 400-800%, preferiblemente 500-600%, en baños calientes, tras un lavado opcional;
- II) los hilos estirados se someten a lavado, si no están ya lavados, y posteriormente a acabado,
- 30 III) los filamentos así tratados se someten a secado y curado por calor sin desarrollar el rizado intrínseco que po

1 seen,

IV) el secado de la fibra se efectúa a al menos dos temperaturas diferentes, siendo la primera siempre menor que la segunda, dándose la contracción preferiblemente en la primera operación de secado. Preferiblemente, las temperaturas de la primera zona de secado están comprendidas entre 100 y 125°C, y las de la segunda zona entre 135 y 150°C, y la contracción que se permite, preferiblemente en la primera zona, como se ha dicho, está comprendida entre 16 y 24%, y preferiblemente es de 20%.

La fibra obtenida por este procedimiento según las condiciones descritas posee un rizado potencial muy alto, que no se desarrolla en el tratamiento de fabricación sino en tratamientos térmicos en húmedo sucesivos, por ejemplo por tratamiento en agua hirviendo, y prácticamente en el curso de los tratamientos textiles que se usan normalmente en la técnica, como por ejemplo las operaciones de secado.

Los ejemplos siguientes son ilustrativos y no limitativos.

#### EJEMPLO 1

La preparación de las disoluciones viscosas de hilado que han de acoplarse en la hilera se efectúa usando dos mezclas de polimerización por extremos, que contienen respectivamente el polímero que tiene el mayor contenido de éster, que se denominará "componente A", y el polímero que tiene el menor contenido de éster, que se denominará "componente B".

Las mezclas se han polimerizado a 65-70°C durante alrededor de 11 horas, en presencia de estabilizantes y ca-

1 talizadores convencionales, en dos autoclaves, introduciendo en cada uno de ellos las siguientes mezclas de monómeros A y B:

	Composición de los monómeros, %	Mezcla A	Mezcla B
5	ACN (acrilonitrilo), %	88,20	92,78
	AM (acrilato de metilo), %	11,10	6,70
	SAS (alilsulfonato de sodio)	0,70	0,52

Al final de la polimerización se obtienen los copolímeros A y B que tienen los siguientes tantos por ciento de unidades monómeras, teniendo estos copolímeros pesos moleculares prácticamente iguales.

	A	B
% de unidades monómeras derivadas de ACN	93,33	95,96
% de unidades monómeras derivadas de AM	6,35	3,80
15 % de unidades monómeras derivadas de SAS	0,32	0,24
$\eta_r$	1,82	1,818

siendo  $\eta_r$  = viscosidad relativa del polímero medida en una disolución de 0,5 g en 100 cc de DMF a 20°C con viscosímetro Ubbelohde.

20 Una vez eliminados los monómeros no polimerizados por métodos convencionales, se añade una mezcla apropiada de DMF y agua (estando comprendida la cantidad de agua entre 1 y 4% en peso). Las disoluciones así obtenidas tienen la composición siguiente, en peso:

	A	B
25 % de sólidos	21	21
% de H <sub>2</sub> O	3	2
% de DMF	76	77
30 Viscosidad en poises, a 60°C	42	41

1 Condiciones de hilado

a) Hilera

5 Para la producción de 3 den/hilo se usó una hilera de acero para hacer fibra mixta de dos componentes del tipo acclado, que tenía 20.000 orificios de 65 micras de diámetro. A partir de esta hilera se obtuvo una cinta final de alrededor de 60.000 denier.

b) Alimentación de la hilera

10 La alimentación de cada disolución, mantenida a alrededor de 60°C, se efectúa por medio de bombas de engranajes.

c) Coagulación

15 Las venas líquidas se coagulan a medida que salen de la hilera, en un baño de coagulación que contiene DMF y agua a 10-20°C (longitud de inmersión del hilo = 1 m aproximadamente) a una velocidad de recogida de 10 metros/minuto.

d) Estiramiento

20 La cinta va, desde el baño de coagulación, a través de un depósito que contiene una disolución de 25% de DMF y 75% de H<sub>2</sub>O, mantenida en ebullición, y se recoge después a una velocidad de 55 metros, sufriendo por tanto una estiramiento global de 5,5 veces.

e) Lavado

25 La cinta pasa desde el estiramiento a una serie de depósitos en los que se elimina adecuadamente la dimetilformamida por medio de agua desmineralizada en contracorriente, y después se acaba con productos lubricantes y antiestáticos conocidos para este fin.

30 f) Secado

1 Desde el acabado, la cinta pasa a un secador, que permite la contracción libre de la fibra.

5 El secado se efectúa por circulación de aire caliente mantenido a 110°C en la primera zona del secador, y a 135°C en la segunda zona, sufriendo el hilo una contracción global del 23%.

El hilo obtenido en estas condiciones muestra las características siguientes:

	Recuento de filamentos (denier)	3,10
10	Tenacidad	3,50
	% de alargamiento	32
	Tenacidad del rizo	1,60
	Contracción residual	4-5%
	Teñido: con colorantes básicos	regular

15 Las características del rizo después de desarrollarlo en agua caliente son:

	nº de convoluciones/centímetro de fibra alisada	8,5
	K	37
	F <sub>d</sub>	120

20 El coeficiente de rizado se define por la relación:

$$K = \frac{L_d - L_a}{L_d} \times 100$$

donde L<sub>d</sub> = longitud de la fibra no rizada

25 L<sub>a</sub> = longitud de la fibra rizada.

La fuerza de alisado, F<sub>d</sub>, expresada en mg. den<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, se obtiene sometiendo el filamento rizado a un dinamómetro Instron, y extrapolando en la curva fuerza relativa-alargamiento según se muestra en el dibujo.

30 En los ejemplos siguientes se describen más aco-

- 1 plamientos de polímeros según el sistema anterior de poli-  
 merización e hilado. En dichos ejemplos sólo se especi-  
 5 fan los tantos por ciento de unidades monómeras en los  
 dos copolímeros componentes A y B, y las características  
 de autorizado de los hilos obtenidos.

<u>EJEMPLO 2</u>	<u>Copolímero A</u>	<u>Copolímero B</u>
ACN, %	93,38	96,53
AM, %	6,35	3,20
SAS, %	0,27	0,27

10

Características del hilo:

Teñido: como en el ejemplo 1

Características de rizo: nº de convoluciones/cm	8,6
	K 40
	Fd 115

15

EJEMPLO 3

	<u>Copolímero A</u>	<u>Copolímero B</u>
ACN, %	93,38	95,93
AM, %	6,35	3,80
SAS, %	0,27	0,27

20

Características del hilo:

Teñido: como en el ejemplo 1

Características de rizo: nº de convoluciones/cm	8,3
	K 35
	Fd 115

25

EJEMPLO 4

	<u>Copolímero A</u>	<u>Copolímero B</u>
ACN, %	93,38	95,23
AM, %	6,35	4,50
SAS, %	0,27	0,27

30

1 Características del hilo:  
 Tejido: como en el ejemplo 1  
 Características del rizo: nº de convoluciones/cm 8,3  
 K 33  
 5 Pd 97

EJEMPLO 5

	<u>Copolímero A</u>	<u>Copolímero B</u>
ACN, %	93,41	95,88
AM, %	6,35	3,80
10 SAS, %	0,24	0,32

Características del hilo:  
 Tejido: como en el ejemplo 1.  
 Características de rizo: nº de convoluciones/cm 7,3  
 K 34  
 15 Pd 99

Los Ejemplos A-E siguientes no están comprendidos en el objeto de la invención, y se describen para mostrar la importancia crítica de mantener las condiciones que aquí se reivindican; en particular, en los Ejemplos A, B, D y E, no se mantiene el tanto por ciento crítico de las unidades monómeras que se derivan del comonomero que contiene grupos sulfónicos, y en el Ejemplo C el secado se efectúa a una sólo temperatura.

EJEMPLO A

	<u>Copolímero A</u>	<u>Copolímero B</u>
25 % de ACN	93,39	96,2
% de AM	6,35	3,8
% de SAS	0,56	0,0

Características del hilo:  
 30 Tejido: muy irregular y no homogéneo

- 1 Rizado: por la irregularidad del teñido, la fibra no se ha tomado en consideración.

EJEMPLO B

	<u>Copolímero A</u>	<u>Copolímero B</u>
5 ACN, %	93,28	96,02
AM, %	6,35	3,80
SAS, %	0,37	0,18

Características del hilo:

Teñido: aún irregular y poco homogéneo

- 10 Rizado: por la misma razón que en el Ejemplo A, no se ha tomado en consideración.

EJEMPLO C

- 15 Este ejemplo está destinado a demostrar que las características de rizado obtenidas por medio de un secado a sólo una temperatura de 135°C son inferiores a las de las muestras del Ejemplo 1 a 5 secadas a 110°C y 135°C.

	<u>Copolímero A</u>	<u>Copolímero B</u>
ACN, %	93,33	95,94
AM, %	6,35	3,80
20 SAS, %	0,32	0,24

Características del hilo:

El hilo obtenido corresponde al del Ejemplo 1, pero es diferente del mismo porque se ha secado enteramente a 135°C.

- 25 Las características dinámicas comparadas con las del Ejemplo 1 se especifican a continuación.

Recuento	2,70
Tenacidad	3,45
% de alargamiento	35
Tenacidad del rizo	1,65
30 Teñido	como en el ejemplo 1

1 Rizado: el rizado de esta muestra se desarrolló en agua hirviendo, como se ha descrito antes, y ha dado las características siguientes:

5	nº de convoluciones/cm	6,1
	K	31
	Fd	95

Trabajando como se ha descrito en el Ejemplo C, pero desarrollando el rizo en vapor a 115°C, es posible obtener unas características de rizado análogas a las del Ejemplo 1, y en particular:

	nº de convoluciones/cm	8
	K	36
	Fd	115

15 EJEMPLO D

	<u>Copolímero A</u>	<u>Copolímero B</u>
ACN, %	91,96	94,65
AM, %	5,08	2,40
SAS, %	0,27	0,27

20 Características del hilo:  
Teñido: como en el ejemplo 1

Rizado: nº de convoluciones/cm	5,4
	K 33
	Fd 78

25 EJEMPLO E

	<u>Copolímero A</u>	<u>Copolímero B</u>
ACN, %	91,96	94,65
AM, %	7,77	5,08
SAS; %	0,27	0,27

30

1 Características del hilo:

Tefido: como en el ejemplo 1

Rizado: nº de convoluciones/cm 9

K 38

5 Fd 63

10 REIVINDICACIONES

15 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:

20 1ª.- Un procedimiento de obtención de fibras acrílicas yuxtapuestas de dos componentes caracterizado por el hilado yuxtapuesto de dos soluciones de hilado, que contienen cada una un copolímero basado en acrilonitrilo, teniendo los dos copolímeros pesos moleculares muy próximos, que comprenden además de acrilonitrilo, al menos un  
25 éster seleccionado del grupo que consta de ésteres acrílicos y vinílicos, y al menos un monómero que contiene grupos sulfónicos, y que tienen a) un contenido medio de las unidades monómeras que se derivan de dicho éster comprendido entre 4,5 y 5,7%, estando la diferencia entre los contenidos de dichas unidades de los dos copolímeros, expre-  
30

1 sada en tanto por ciento, comprendida entre 1,9 y 3,2, b)  
un contenido medio de las unidades monómeras que se deri-  
van de dicho comonomero que contiene grupos sulfónicos  
comprendido entre 40 y 60 meq de ácido por kg de fibra, no  
5 siendo la diferencia entre los contenidos de dichas unida-  
des de los dos copolímeros mayor de 25 meq. de ácido por  
kg de fibra, siendo el copolímero que contiene el mayor  
tanto por ciento de unidades monómeras que se derivan del  
éster el que contiene también el mayor tanto por ciento de  
10 unidades monómeras que se derivan del comonomero que con-  
tiene grupos sulfónicos.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,  
caracterizado por el hecho de que el contenido medio de  
unidades monómeras que se derivan de un éster en los dos  
15 copolímeros contenidos en las dos soluciones de hilado,  
está comprendido entre 4,7 y 5,4%, estando comprendida en-  
tre 2,2 y 2,8 la diferencia entre los contenidos de di-  
chas unidades de los dos copolímeros, expresados en tanto  
por ciento.

20 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,  
caracterizado por el hecho de que la diferencia entre los  
contenidos de unidades monómeras que se derivan del como-  
nómero que contiene grupos sulfónicos de los dos copolíme-  
ros contenidas en las dos soluciones de hilado, está com-  
25 prendida entre 10 y 20 meq. de ácido por kg. de fibra.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,  
caracterizado por el hecho de que los pesos moleculares de  
los dos copolímeros contenidos en las dos soluciones de  
hilado son sustancialmente iguales.

30 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,

1 caracterizado por el hecho de que se usa acrilato de metilo como éster acrílico.

5 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que se usa alilsulfonato de sodio como comonomero que contiene grupos sulfónicos.

10 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que el tanto por ciento de las unidades monómeras en los dos copolímeros está comprendido dentro de los límites siguientes: unidades monómeras que se derivan de acrilonitrilo, de 92 a 96%; unidades monómeras que se derivan de un éster, de 3 a 7%, estando el resto constituido por las unidades monómeras que se derivan de otros comonomeros que comprenden el comonomero que contiene grupos sulfónicos.

15 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado por el hecho de que el tanto por ciento de unidades monómeras en los dos copolímeros componentes está comprendido entre los siguientes límites: unidades monómeras que se derivan de acrilonitrilo, de 93 a 96%; unidades monómeras que se derivan de acrilato de metilo, de 3,5 a 6,5%, estando el resto constituido por las unidades monómeras que se derivan de alilsulfonato de sodio.

20 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que la fibra de dos componentes se hierve en agua para desarrollar un rizo que tiene las características siguientes para el conteo de 3 den/hilo; nº de convoluciones por centímetro alisado  $\geq 7$ ; coeficiente de rizado,  $K \geq 30$ ; fuerza de alisado por centímetro alisado,  $\text{mg.den}^{-1}.\text{cm}^{-1}$   $F_d \geq 95$ .

30 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9ª,

1 caracterizado por el hecho de que la fibra de dos compo-  
nentes se hierve en agua para desarrollar un rizo que tie-  
ne las características siguientes: nº de convoluciones por  
centímetro alisado  $\geq 8,3$ ; coeficiente de rizado  $\geq 35$ ;  
5 fuerza de alisado por centímetro alisado,  $\text{mg.den}^{-1}.\text{cm}^{-1} \geq 110$ .

11ª.- Un procedimiento de obtención de fibras  
mixtas de dos componentes según al menos una de las rei-  
vindicações anteriores, caracterizado por las condicio-  
nes siguientes: a) las disoluciones de hilado están cons-  
tituidas por disoluciones de los dos copolímeros componen-  
10 tes en un disolvente orgánico de hilado miscible con agua,  
b) la diferencia entre las concentraciones de los dos co-  
polímeros componentes no es superior al 5% de la concen-  
tración inferior, c) la temperatura de las dos disolucio-  
15 nes de los copolímeros componentes, medida en las proxi-  
midades de la hilera de extrusión no es superior a 10°C,  
d) la diferencia entre las cantidades de las dos disolu-  
ciones de hilado llevadas a la extrusión, calculadas como  
contenido de polímero, no es superior a 5%, e) el disol-  
20 vente es un disolvente orgánico miscible con agua, f) am-  
bas disoluciones de hilado contienen agua, y el tanto por  
ciento medio de agua contenida en las dos disoluciones es  
tá comprendido entre 1% y 4%, y preferiblemente es de  
2,5% en peso, siendo la diferencia entre los contenidos  
25 de agua de las dos disoluciones, calculada como diferencia  
entre los tantos por ciento en peso, superior a 2%, y sien-  
do la disolución que contiene el copolímero con el tanto  
por ciento más alto de unidades monómeras derivadas del  
éster la que contiene el tanto por ciento superior de  
30 agua.

1           12ª.- Un procedimiento según la reivindicación  
11ª, en el que el disolvente de hilado es dimetilformamida,  
dimetilacetamida o dimetilsulfóxido.

5           13ª.- Un procedimiento según la reivindicación  
11ª, caracterizado por las siguientes condiciones adicio-  
nales: a) los filamentos que han experimentado el hilado  
se someten a un estiramiento del 400 a 800% en agua calien-  
te, después de un lavado opcional, b) los hilos estirados  
se someten a un acabado después del lavado, c) los hilos  
10 así tratados se someten a un secado y un curado por calor  
sin desarrollar el rizo intrínseco que tienen, d) el se-  
cado de la fibra se efectúa a al menos dos temperaturas  
diferentes, de las que la primera es siempre menor que la  
segunda, confiriéndose la contracción en la primera opera-  
15 ción de secado.

          14ª.- Un procedimiento según la reivindicación  
13ª, caracterizado por el hecho de que las temperaturas de  
la primera zona de secado están comprendidas entre 100 y  
125°C, y las de la segunda entre 135 y 150°C.

20           15ª.- Un procedimiento según la reivindicación  
12ª, caracterizado por el hecho de que la contracción es-  
tá comprendida entre 16 y 24%.

          16ª.- Un procedimiento de obtención de fibras  
acrílicas yuxtapuestas de dos componentes.

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

          Esta Memoria consta de veintitrés hojas escri-

1 tas a máquina por una sola cara.

Madrid,

31. MA. 1977

P.A.

Fernando de Elzaburu  
Per Poder.



5

10

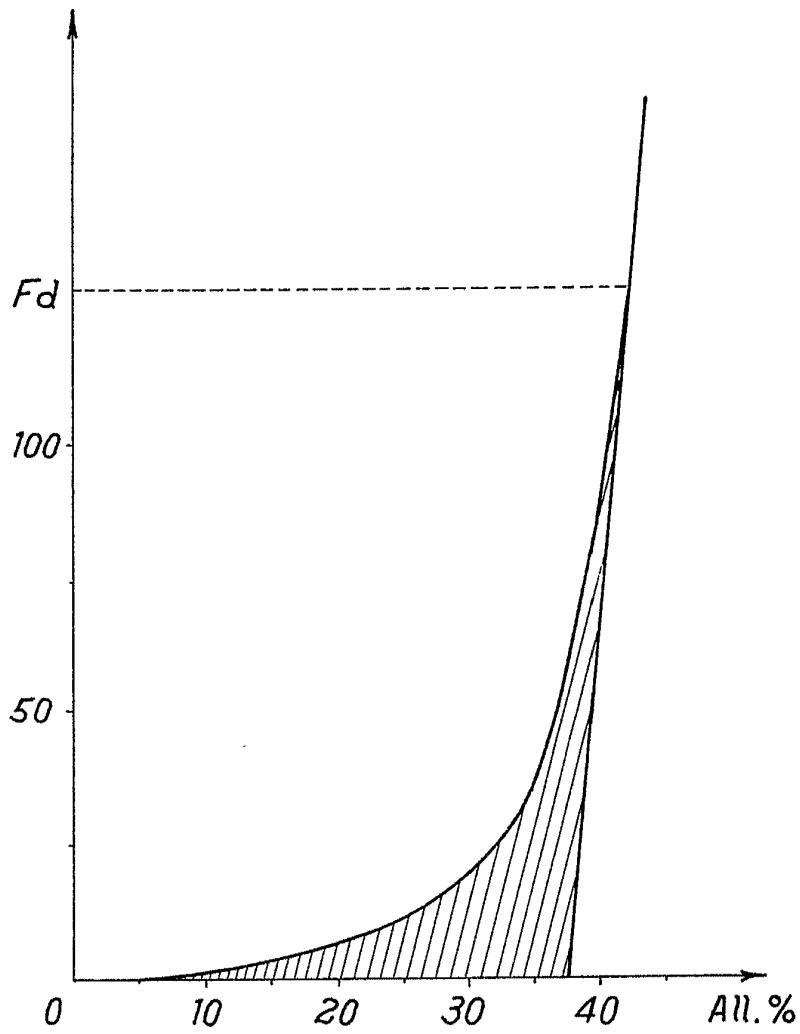
15

20

25

30

EBL



Fernando de Elizaburu  
Per Poder