

239584

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AG, vormalis Meister Lucius & Bruning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M)-Hoechst, República Federal Alemana, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE HILOS O FIBRAS DE ALCOHOL DE POLIVINILO RESISTENTES A LA EBULLICION Y A LAS ELEVADAS TEMPERATURAS".

Memoria descriptiva

5 La presente invención concierne la fabricación de hilos de alcohol de polivinilo, y especialmente de hilos de alcohol de polivinilo resistentes a la ebullición y a las elevadas temperaturas. Ya es conocida la fabricación de fibras e hilos de alcohol de polivinilo. Tales fibras son producidas en general por el procedimiento de hilado en seco, en el cual se hace entrar una solución de alcohol de polivinilo en agua, en una cámara de evaporación, por una tobera de hilado, para eliminar el disolvente, o por el procedimiento de hilado en húmedo, en el cual se hace entrar a presión

239584

10 en un baño acuoso de precipitación, por una tobera de hilado, una
solución acuosa de alcohol de polivinilo.

Después de hilado, los hilos son estirados en frío o en caliente, son sometidos a un tratamiento térmico y a continuación son tratados con aldehidos en baños fuertemente ácidos. El tratamiento
15 térmico y el tratamiento con los aldehidos hace insolubles en agua los hilos que, además, encogen sólo poco en agua hirviendo. El tratamiento térmico tiene el gran inconveniente de que los hilos, especialmente cuando se emplean temperaturas superiores a los 225°
C., se ponen fuertemente amarillos o incluso morenos. Este indeseable cambio de color tiene como consecuencia una gran limitación del
20 aprovechamiento textil de los hilos.

Constituye el objeto de la presente invención un procedimiento para la fabricación de hilos e hilados de alcohol de polivinilo de alta calidad.

25 Otro objeto de la invención está constituido por un procedimiento para la fabricación de hilos e hilados de alcohol de polivinilo que, al ser calentados, no cambian color, es decir que no se ponen amarillos ni morenos. La invención consiste en que se obtienen hilos, fibras u otros productos incoloros si se le añaden a la solución acuosa de hilado que contiene alcohol de polivinilo fosfatos
30 alcalinos preferiblemente solubles en agua y de reacción ácida, fosfatos alcalinos condensados de reacción ácida, neutra o alcalina, o mezclas de fosfatos de reacción ácida y de fosfatos condensados en una cantidad del 0,3 - 10%, y preferiblemente del 1 al 4%, referida
35 al alcohol de polivinilo disuelto, y se hila esta solución en hilos o fibras por el procedimiento de hilado en húmedo o seco.

289584

Como fosfatos condensados son por ejemplo de considerar: los pirofosfatos, los metafosfatos de estructura cíclica, como las sales sódicas del ácido trimetafosfórico y tetrametafosfórico, los
40 isometafosfatos (polifosfatos cíclicos con cadenas laterales), los polifosfatos de estructura lineal, por ejemplo las sales sódicas del ácido tripolifosfórico y tetrapolifosfórico, así por ejemplo el tetrapolifosfato hexasódico y las sales sódicas de los ácidos
45 polifosfóricos solubles de elevado peso molecular con una cadena de aniones más o menos larga. A ellos pertenecen también los polifosfatos condensados de complicada estructura conocidos con el nombre de sal de Graham y de Kurrol. Asimismo revelan un buen efecto los vidrios de metafosfato potásico (KPO_3)_x, insolubles en un primer tiempo y de muy elevado peso molecular, que pueden ser puestos
50 en solución mediante un intercambiador de cationes cargado parcial o totalmente de iones de sodio. Las adiciones de polifosfatos de reacción alcalina es decir de polifosfatos con dos grupos hidroxilo ácidos adheridos al mismo átomo de fósforo de los cuales el segundo grupo hidroxilo está disociado sólo débilmente, a consecuencia de
55 lo cual las correspondientes sales sódicas reaccionan de manera alcalina producen muy a menudo soluciones de alcohol de polivinilo de un valor pH superior a 8, lo cual dificulta el proceso de hilado a consecuencia de las obstrucciones de las toberas. Mediante una pequeña adición de pirofosfato sódico ácido o de ácido débil, como
60 ácido cítrico o ácido fosfórico, puede regularse sin dificultad el campo de pH preferido de 5,0 - 7,5 de la solución de hilado.

Como ya se ha dicho, la fabricación de los hilos puede verificarse tanto por el procedimiento seco como también, y preferible-

289584

65 mente, por el procedimiento de hilado en húmedo. Los hilos acaba-
dos de hilar son estirados en frío o en caliente mediante adecua-
dos dispositivos, por ejemplo de ruedecillas o de varios tríos de
rodillos, y luego son sometidos a un tratamiento térmico y a con-
70 tinuación son tratados con agentes de endurecimiento como aldehidos
o dialdehidos. Los baños de endurecimiento contienen, conveniente-
mente además de los agentes endurecedores propiamente dichos, sa-
les inorgánicas, así como ácidos en una concentración tal que, du-
rante el proceso de endurecimiento, no se verifica deterioro ni
encogimiento alguno de las fibras.

75 Buenos resultados se obtuvieron, por ejemplo, poniendo los
hilos de alcohol de polivinilo estirados y tratados térmicamente
en un baño de endurecimiento de la siguiente composición:

9% de formaldehido
20% de ácido sulfúrico
22% de sulfato sódico
80 49% de agua

Después del endurecimiento, los hilos e hilados son lavados
de manera corriente con agua y secados.

85 No era de prever que, mediante una adición a la solución de
hilado de los compuestos de fósforo según la invención pudiesen
evitarse las intensas coloraciones amarillas o morenas, que se
verifican siempre en el inevitable tratamiento térmico, de los hi-
los de alcohol de polivinilo.

Ejemplo 1.

90 Una solución de 600 g de alcohol de polivinilo altamente vis-
coso, de una viscosidad relativa de 3,4 (medida en forma de solu-
ción acuosa al 2% a 70°), un contenido de acetilo de 1,5% 12 g de

239584

95 polifosfato sódico altamente viscoso (viscosidad relativa 1,7 medida en forma de solución acuosa al 1%, contenido de P_2O_5 aproximadamente 57%) y 6 g de pirofosfato disódico ($Na_2H_2P_2O_7$) en 4600 cm³ de agua (valor pH de la solución de hilado 6,8) es hilada mediante una tobera de tantalio con 300 aberturas de un diámetro de 0,08 mm en un baño acuoso de precipitación que contiene un 27% de sulfato sódico. La temperatura del baño de hilado es 65-70°, el recorrido del baño de hilado 70 cm, entrando la solución de hilado en el baño a una velocidad de 30 cm. por minuto. El hilo exprimido, pero aun húmedo, que sale del baño de hilado a una velocidad de 9 m por minuto, es estirado a continuación hasta el cuádruplo entre dos tríos de rodillos y el hilo estirado pasa luego 40 veces sobre un tambor de secado calentado eléctricamente a 110°, de un diámetro de 30 cm. 100 Con 40 vueltas, el trayecto de secado es de unos 42 m, lo que corresponde, con una extracción de 38 m por minuto, a una duración de secado de 66 segundos. El hilo secado pasa luego por un tubo de estiramiento de 1 m de longitud, calentado con aire caliente a 230°, y a continuación 140 veces sobre un tambor de un diámetro de 32 cm, 110 calentado con difenilo a 230-235°. Con 140 vueltas, y a una velocidad del tambor de 54 m por minuto, la duración del temple sobre el tambor es de aproximadamente 171 segundos. Entre el tubo de estiramiento y el tambor de calentamiento se verifica pues nuevamente un estiramiento en caliente del 40%. Después de abandonar el tambor caliente, el hilo tratado térmicamente es arrollado con una extracción de 56 m por minuto sobre una bobina, de modo que el estiramiento total es de 6,2 veces. La seda arrollada recibe luego forma de madeja y es endurecida en este estado durante 2 horas a 70° en un baño que contiene un 9% de formaldehído, 20% de ácido sulfúrico, 115 22% de sulfato sódico y 49% de agua. Para evitar pérdidas de formal-

120

289584

dehido, el endurecimiento tiene que verificarse en un recipiente cerrado.

125 Por fin, la madeja es lavada en agua fría o caliente y secada. El hilo de alcohol de polivinilo así obtenido, de 650 denier, es incoloro a pesar del tratamiento térmico y tiene una resistencia a la rotura de 340 g/100 denier y un alargamiento de rotura del 14%. El encogimiento del hilo provocado por agua hirviendo es sólo del 2%.

Ejemplo 2.

130 Una solución de reacción neutra de 600 g del alcohol de polivinilo empleado en el Ejemplo 1 y 6 g de un metafosfato de sodio cíclico soluble en agua, de reacción neutra, de una viscosidad relativa de 1,01 (medida en forma de solución al 1% y de un contenido de aproximadamente 36% de Na_2O y aproximadamente 63% de P_2O_5 , con un valor Ph de 7,1 de la solución acuosa al 1% del polifosfato) en 135 4600 cm³ de agua es hilada de la misma manera indicada en el Ejemplo 1 en un baño de hilado acuoso con un 27% de sulfato de sodio y un 0,02% de ácido sulfúrico, y los hilos obtenidos son estirados, luego tratados térmicamente y secados. La resistencia a la rotura 140 de los hilos incoloros así obtenidos, de 640 denier, es de 450 g/100 denier, con un alargamiento de rotura del 11%. El encogimiento del hilo, provocado por agua hirviendo es del 3%.

Ejemplo 3.

145 Una solución de 600 g de alcohol de polivinilo de mediana viscosidad, de una viscosidad relativa de 2,5 (medida en forma de solución acuosa al 2% a 70° C), un contenido de acetilo del 1,5%, 12 g de tripolifosfato de sodio (contenido aprox. de Na_2O 42% y aprox. de P_2O_5 57%; la solución acuosa al 1% revela un valor pH de 8,5) y

289584

150 4 g de ácido cítrico en 3200 cm³ de agua es hilada en un baño de hilado acuoso con un 27% de sulfato de sodio de la misma manera que en el Ejemplo 1 y el hilo obtenido es estirado. El valor pH de la solución de hilado es 5,8. A continuación, el hilo es sometido a 235°, durante 7 minutos, a un tratamiento térmico y luego endurecido con una solución de formaldehído fuertemente ácida como en el

155 Ejemplo 1. Por fin, el hilo es lavado con agua y secado. La resistencia a la rotura del hilo incoloro de 800 denier así obtenido es de 240 g/100 denier, con un alargamiento de rotura del 13%. El encogimiento provocado en el hilo por agua hirviendo es de sólo 0,8%.

Ejemplo 4.

160 Una solución de 600 g del alcohol de polivinilo empleado en el Ejemplo 1 y 12 g de un metafosfato de potasio insoluble en un primer tiempo (Contenido de K₂O aprox. 39% y de P₂O₅, aprox. 60% que es puesto en solución mediante un intercambiador de cationes parcialmente cargado con iones de sodio a base de ácido poliestirolsulfónico en 300 cm³ de una solución de sosa cáustica al 0,14% (la solución al 4% del metafosfato de potasio hecho soluble revela a 20° una viscosidad de 1550 c poise) y 4 g de fosfato monosódico (Na H₂PO₄) en 4600 cm³ de agua, es hilada en un baño acuoso de hilado con un 27% de sulfato de sodio, de la misma manera que

165 se indica en el Ejemplo 1, luego el hilo es estirado, tratado térmicamente, endurecido y secado. El valor pH de la solución de hilado del alcohol de polivinilo es de 5,5. Los hilos obtenidos, de 650 denier, son incoloros y tienen una resistencia a la rotura de 480 g/100 denier, con un alargamiento de rotura del 11%. El encogimiento experimentado por el hilo en agua hirviendo es de 3,5%.

175

239584

REIVINDICACIONES

180 1). Procedimiento para la fabricación de hilos o fibras de alcohol de
polivinilo resistentes a la ebullición y a las elevadas temperaturas,
caracterizado por añadirse a una solución acuosa de hilado que contie
ne alcohol de polivinilo fosfatos, alcalinos, preferiblemente solu-
bles en agua y de reacción ácida, fosfatos alcalinos condensados de
185 reacción ácida, neutra o alcalina o mezclas de fosfatos de reacción
ácida y de fosfatos condensados en una cantidad de 0,3 hasta 10%,
preferiblemente del 1 al 4% referido al alcohol de polivinilo disuel-
to e hilarse en hilos o fibras esta solución por el procedimiento de
hilado húmedo o seco.

190 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por regu-
larse sobre 5,0 - 7,5 el valor pH de la solución de hilado mezclada
con polifosfatos de reacción alcalina con fosfatos ácidos o pirofos-
fatos ácidos, o con ácidos débiles, como ácido fosfórico, ácido cí-
trico.

195 3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado
por someterse los hilos hilados y estirados a un tratamiento térmico
a temperaturas superiores a 200°.

200 4). Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado
por tratarse con medios endurecedores los hilos y fibras hilados,
estirados y tratados térmicamente, por ejemplo con aldehidos mono-
o polivalentes.

4). PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE HILOS O FIBRAS DE ALCOHOL
DE POLIVINILO RESISTENTES A LA EBULLICION Y A LAS ELEVADAS TEMPERA-
TURAS.

205 Esta Memoria consta de ocho hojas foliadas y mecanografiadas
por un solo lado de sus caras.

Madrid 15 de Enero de 1.958

Procedimiento de hilado de hilos