

105

256954

P.- 19.477

Order Letter

3506H5

17 MAY 1961



256954

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 30 de Marzo de 1960, con el número 256.954

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de TEIKOKU JINZO KENSHI KABUSHIKI KAISHA, entidad japonesa, establecida en 44, 1-chome, Edobori-Minami-cho, Nishi-ku, Osaka, Japón, por:

"UN METODO DE PRODUCIR FIBRAS DE CLORURO DE POLIVINILO".

Este invento se refiere a un método de producción de fibras de cloruro de polivinilo que poseen propiedades térmicas mejoradas. Más en particular, el invento se refiere a un método de producir en escala industrial fibras sintéticas que tengan elevada estabilidad dimensional a partir de cloruros de polivinilo de cristalinidad elevada o de copolímeros que contengan más de 90 moles por ciento de unidades de cloruro de vinilo.

5



En lo que sigue, el cloruro de polivinilo y los copolímeros que contengan más de 90 moles por ciento de unidades de cloruro de vinilo y compuestos vinílicos u otros compuestos no saturados se designarán como polímeros de cloruro de vinilo.

5           Uno de los objetos de este invento es proporcionar un método de producción en escala industrial de fibras que tengan elevada estabilidad dimensional, a partir de polímeros de cloruro de vinilo.

10           Otro objeto del invento es proporcionar criterios para seleccionar polímeros de cloruro de vinilo adecuados para hilar y elaborar en escala industrial dando fibras que posean elevada estabilidad dimensional.

15           Otro objeto más del invento es proporcionar un método industrial de preparación de una solución de hilado disolviendo polímeros de cloruro de vinilo que tengan una cristalinidad comparativamente elevada.

20           Un objeto más del invento es proporcionar un método de preparar primeramente una suspensión estable de polímeros de cloruro de vinilo hinchados con objeto de facilitar el manejo de dichos polímeros de cloruro de vinilo para preparar la solución de los mismos a partir de los polímeros de cloruro de vinilo que posean una cristalinidad comparativamente elevada.

25           Un objeto más del invento es proporcionar criterios de selección de disolventes apropiados para preparar la suspensión estable antes citada.

          Todavía otro objeto del invento es proporcionar un método de disolver la suspensión antes citada y métodos para estirar y fijar por el calor las fibras obtenidas a partir de los polímeros de cloruro de vinilo que posean cristalinidad comparativamente elevada.

30           Otros objetos del invento se harán evidentes a partir de la



descripción que se da en lo que sigue.

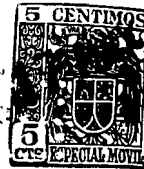
Recientemente, se han propuesto métodos de polimerización del cloruro de vinilo a temperaturas tan bajas como, por ejemplo, por debajo de 20°C hasta -50°C y la densidad de los artículos formados de polímeros de cloruro de vinilo polimerizado a temperaturas tan bajas como éstas es, aproximadamente, de 1,405-1,440 g/cm<sup>3</sup>. Se admite en general que la cristalinidad de dichos polímeros es superior a la de los polímeros usuales que hayan sido polimerizados a temperaturas superiores [véase el Journal of the Chemical Society of Japan, Industrial Chemistry Section, Vol. 61, pag. 1322 (1958) y la patente belga nº 569.632]. Es sabido, asimismo, que los artículos formados por estos polímeros de cloruro de vinilo de cristalinidad elevada, cuando se comparan con los de los polímeros de cloruro de vinilo polimerizado a temperatura superior presentan una notable mejora en su estabilidad dimensional, así como en las propiedades mecánicas, especialmente a temperatura superior, por ejemplo, la tenacidad, elasticidad, módulo y dureza.

Por otra parte, a pesar del hecho de que estos artículos formados de polímeros de cloruro de vinilo polimerizado a una temperatura inferior poseen excelentes propiedades, tal como se describió anteriormente, teniendo en cuenta el descenso de su solubilidad y capacidad de darle forma, en primer lugar es muy difícil preparar la solución de hilado en escala industrial disolviendo estos polímeros de cloruro de vinilo como se hace en los procesos usuales de hilado en seco e hilado húmedo. En efecto, el estado actual de la cuestión es tal que prácticamente no existe hasta la fecha ninguna bibliografía en la que se dé cuenta con detalle de algún modo de producir fibras a partir de polímeros de cloruro de vinilo polimerizado a bajas temperaturas.

Con objeto de producir en escala industrial fibras de po  
límeros de cloruro de vinilo con sus propiedades térmicas mejora  
radas, hemos encontrado muy eficaz la realización de las siguien  
tes etapas. En primer lugar, se utilizaron polímeros de cloruro  
5 de vinilo que tenían un grado medio de polimerización y que se  
hallaban dentro de un intervalo especificado en cuanto a su gra  
do de cristalinidad. A continuación, en lugar de disolver estos  
polímeros instantáneamente en el disolvente utilizado, se prepa  
ró una suspensión estable de dichos polímeros y del disolvente.  
10 Las operaciones como, por ejemplo, el transporte de esta suspen  
sión, etc., se realizaron mientras se hallaban en este estado y,  
a continuación, la suspensión se disolvió en un período de tiem  
po lo más breve posible, llevando a cabo inmediatamente el hila  
do, de modo que el período de tiempo en el que el polímero perma  
nece en estado disuelto se redujo a un tiempo lo más corto posi-  
15 ble. Así, descubrimos que era posible producir en escala indus  
trial fibras a partir de los polímeros anteriormente descritos  
de cloruro de vinilo obtenidos por polimerización a baja tempe  
ratura.

20 Para mayor simplicidad, el invento se describirá refirién-  
dose al cloruro de polivinilo puro. En primer lugar, se dará  
una explicación de las características necesarias de los políme  
ros de cloruro de vinilo en este invento.

25 Según se indicó ya anteriormente, es necesario que el ma-  
terial de partida para la obtención de las fibras a partir del  
polímero del cloruro de vinilo mejorado en sus propiedades tér  
micas sean polímeros de cristalinidad elevada. Aunque se han he  
cho muchos intentos hasta ahora para determinar el grado de cris  
talinidad del cloruro de polivinilo, no se ha normalizado ningu  
30 no.



056954

Recientemente, según Mizushima y col. (lectura dada en la  
Conference of High Polymers en Osaka, Japón, septiembre de 1958),  
se ha descubierto que, respecto a los espectros de absorción in-  
frarrojos de los polímeros del cloruro de vinilo, la absorción a  
5 1426  $\text{cm}^{-1}$  está causada por el movimiento de flexión del grupo  
-CH<sub>2</sub>- en la parte cristalina y la absorción a 1434  $\text{cm}^{-1}$  está cau-  
sada por la flexión del grupo -CH<sub>2</sub>- en la parte amorfa del polí-  
mero.

10 Siguiendo las indicaciones de Mizushima y col. antes cita-  
da, hemos realizado comparaciones de la relación D 1426/D 1434  
de las densidades ópticas a 1426  $\text{cm}^{-1}$  a 1434  $\text{cm}^{-1}$  de la absorción  
en el infrarrojo de los diversos tipos de polímeros de cloruro de  
vinilo con las propiedades de las fibras respectivas obtenidas de  
estos polímeros. Los datos se indican en la tabla I.

TABLA I

Muestra Nº	Polimerización			Propiedades de los polímeros			Propiedades de las fibras			
	Temp. (°C)	* 5 Catalizador	Medio	* 1 P	* 2 D/D	* 3 p. esp. (cm <sup>3</sup> /gr)	Densidad (cm <sup>3</sup> /g)	* 4 S(%)	Tenacidad (gr/den)	Extensibi- lidad (%)
1	55	B.P.O.	Agua	1430	1.015	0,47	1.398	32,8	3,2	21,3
2	-20	B(Bu) <sub>3</sub>	Monómero	1180	1.192	0,16	1.410	11,8	1,4	14,1
3	-20	B(Et) <sub>3</sub>	"	2500	1.177	0,11	1.409	8,3	3,1	14,6
4	-30	"	"	1200	1.321	0,13	1.413	9,7	3,5	14,1
5	-40	"	"	1260	1.260	0,13	1.414	6,6	1,8	12,6
6	-78	B(Bu) <sub>3</sub>	"	4000	1.293	0,14	1.42	-	-	-
7	0	R <sub>1</sub>	Metanol agua	980	1.080	0,19	1.404	30,2	2,1	18,6
8	-20	R <sub>1</sub>	"	1210	1.188	0,17	1.413	17,0	2,7	19,9
9	-20	R <sub>1</sub>	"	980	1.193	0,24	1.412	14,4	2,8	22,3
10	-30	R <sub>1</sub>	"	1510	1.226	0,18	1.417	11,0	2,3	17,6
11	-30	R <sub>1</sub>	"	1040	1.231	0,20	1.416	7,1	2,3	16,4
12	-25	R <sub>2</sub>	"	1190	1.105	0,13	1.416	18,5	4,1	15,1
13	+14	R <sub>2</sub>	"	1370	1.106	0,10	1.402	27,9	3,8	19,6

Tabla I (Continuación)

Muestra	Polimerización				Propiedades de los polímeros			Propiedades de las fibras		
	Temp. (°C)	*5 Catalizador	Medio	*1 P	*2 D/D	p. esp. (cm <sup>3</sup> /gr)	Densidad (cm <sup>3</sup> /gr)	*4 S(%)	Tenacidad (gr/den)	Extensibi- lidad (%)
14	+4	R <sub>2</sub>	Metanol agua	1720	1.114	0,16	1.401	26,1	3,0	18,4
15	-20	R <sub>2</sub>	"	1190	1.118	0,15	1.410	18,7	2,8	24,6

\*1  $\bar{P}$  : Grado medio de polimerización (viscosimétrico).

\*2 D/D : DL426/DL434. El valor D/D se determina como la relación de la densidad óptica de la absorción en el infrarrojo por muestras de polímero a 1426 cm<sup>-1</sup> a 1434 cm<sup>-1</sup>, cuando el porcentaje de transmitancia a 1530 cm<sup>-1</sup> es superior a 80 y las transmitancias en % a 1426 cm<sup>-1</sup> y 1434 cm<sup>-1</sup> se hallan entre 15 y 50. Las muestras de ensayo de los polímeros se obtienen dando forma por compresión a una mezcla pulverizada de polímero y KBr. Si bien cuando se realiza la extracción por disolvente, reprecipitación y calefacción con respecto a materiales idénticos, estos valores cambian algo, como en el caso de muestras suficientemente refinadas puede alcanzarse una precisión de  $\pm 0,01$ , se encontró que este valor podía considerarse razonablemente como indicación de las características inherentes del material.

256954



\* 3 P. esp. : Peso específico aparente determinado por medio de JIS-K6721 ('55), la llamada densidad aparente, en  $\text{gr/cm}^3$ .

\* 4 S : Tanto por ciento de contracción de las muestras fibrosas cuando se sumergen en agua hirviendo durante 5 min. Condiciones para la preparación de las muestras fibrosas: 10 partes del polímero se disolvieron en 90 partes de ciclohexanona con calefacción, y a continuación se hiló en metanol por vía húmeda a temperatura ordinaria. Relación de estiraje en el hilado : 1,0-1,5. Velocidad de devanado 1-5 m/min. Después de lavar la fibra obtenida en metanol durante 3-7 días, se estiró en un baño de glicerina a una temperatura de 100-115° C. con una relación de estirado de 4-10 veces y después de esto, utilizando la misma temperatura, se fijó por el calor a longitud constante (la llamada "fijación al estiramiento") durante 10 minutos.

\* 5 B.P.O. : Peróxido de benzilo

B(Bu)<sub>3</sub> : Tributil-boro

B(Et)<sub>3</sub> : Trietil-boro

R<sub>1</sub> : Reactivo Fenton - reductor suave

R<sub>2</sub> : (Naftenato de Co-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) - reductor

256854



256954



En este invento, la relación  $D\ 1426/D\ 1434$ , de la densidad óptica a  $1426\ \text{cm}^{-1}$ ,  $D\ 1426$ , a la densidad óptica a  $1434\ \text{cm}^{-1}$ ,  $D\ 1434$ , de la absorción en el infrarrojo de los polímeros de cloruro de vinilo, se abreviará en la forma "D/D" para simplificar.

5            La tabla I indica que cuanto mayores fueron los valores D/D que poseían los materiales polímeros, tanto mayor fué la mejora obtenida en las propiedades térmicas de las fibras obtenidas a partir de ellos, independientemente de los tipos de polimerización, excepto solamente la temperatura a la cual se realizó la

10           polimerización que tienen mucha importancia. En otras palabras, indica que cuanto menor sea la temperatura a la que se polimerizan los polímeros, tanto mayor serán los valores D/D de los polímeros. Cuando se determinó el valor D/D del cloruro de polivinilo disponible comercialmente, obtenido por el método usual de

15           polimerización a temperatura elevada, después de haberlo purificado por lavado con metanol durante dos horas a  $60^{\circ}\text{C}$  y secado, se obtuvieron los resultados indicados en la tabla II, en la que se indica que los valores D/D del cloruro de polivinilo disponible comercialmente obtenido por el método de polimerización a

20           temperatura elevada, se hallaban en todos los casos por debajo de 1,08. Se confirmó así que sus valores D/D eran sin excepción menores que los del cloruro de polivinilo obtenido por el método de polimerización a baja temperatura.

TABLA II

<u>Marca comercial</u>	<u>Fabricante</u>	<u>P</u>	<u>D/D</u>	<u>p. esp. aparente</u>
ARON-F	Toa Gosei Co., Ltd.	1350	1.027	0,33
NIKAVINYL-A	Nihon Carbide Co., Ltd.	1400	1.009	0,42
NIKAVINYL-S	"	1000	1.012	0,35
NIPOLIT-S	Shin-Nihon Chisso Co., Ltd.	1300	1.012	0,31
OPARON-300J	Monsanto Kasei Co., Ltd.	-	1.008	0,38
VINOFLEX-385	Badische Anilin & Soda F.	1950	1.060	0,29

P : Véase nota \*1 al pié de la Tabla I, D/D: véase nota \*2 al pié de la tabla I, p. esp.: véase nota \*3 al pié de la tabla I.

256954





De las razones antes citadas aunque se ha deducido que era posible obtener fibras que tengan esencialmente elevada estabilidad dimensional si se utilizan polímeros que tengan valores D/D comparativamente altos, por ejemplo, en el caso de la muestra  
5 N<sup>o</sup> 6 de la tabla I cuando se intentó la disolución de diez partes de cloruro de polivinilo de D/D = 1,293 (grado de polimerización : 4.000) en 90 partes de ciclohexanona a unos 90°C, la disolución no fué posible. Por otra parte, en el caso del cloruro de polivinilo de la muestra N<sup>o</sup> 1 de D/D = 1,015 (grado de polimerización  
10 1430) el tanto por ciento de contracción en agua hirviente de esta fibra fué 32,8 y puede verse que su estabilidad dimensional fué muy reducida.

Del modo anterior, investigamos las propiedades térmicas de las fibras de polímeros de cloruro de vinilo de diversos valores  
15 D/D. Como resultado de ello, encontramos que las fibras de polímeros de cloruro de vinilo especificadas por valores D/D de más de 1,08 eran superiores en sus propiedades térmicas a las obtenidas por el método usual de polimerización a temperatura elevada. Sin embargo, en el caso de los polímeros de cloruro de vinilo es  
20 pecificados por  $D/D > 1,27$ , debido a que son menos solubles en los disolventes, se encuentran muchas dificultades en su elaboración. Por consiguiente, en este invento llegamos a la conclusión de que, en primer lugar, era necesario emplear polímeros de cloruro de vi  
nilo especificados por valores D/D que oscilan entre 1,08 y 1,27.

25 Aunque se encontró que era necesario el empleo de polímeros de cloruro de vinilo determinados por valores D/D que oscilan entre 1,08 y 1,27 como una de las condiciones necesarias para facilitar los procesos de disolución e hilado, así como deformar fibras que tengan estabilidad dimensional elevada, se encontró tam  
30 bién que existían unas relaciones muy estrechas entre el grado de

256954



polimerización de los polímeros de cloruro de vinilo y la solubilidad de los polímeros, así como su capacidad, para formar fibras. Como resultado de haberse realizado diversas investigaciones sobre las relaciones entre el grado de polimerización de los polímeros de cloruro de vinilo por una parte y su solubilidad y capacidad de formación de fibras por otra, encontramos que, además de la condición que exige que los valores  $D/D$  del polímero sean de 1,08 a 1,27, era un requisito importante que se eligiese un polímero de cloruro de vinilo cuyo grado de polimerización se hallara de 500-2500 con objeto de dar fibras, en escala industrial, a partir de cloruros de polivinilo que tengan estabilidad dimensional elevada.

TABLA III

<u>Muestra No</u>	<u>Temp. muestra polimerizada a (° C)</u>	<u>P</u>	<u>D/D</u>	<u>Solubilidad</u>
1	-50	ca. 3000	1.286	Solamente soluble hasta el 4,3% en peso en T.H.F. caliente
2	-30	ca. 4000	1.241	Insoluble a la conc. de 10% en peso en T.H.F. caliente
3	-40	ca. 2500	1.264	Soluble a la conc. del 10% en peso en T.H.F. caliente
4	-15	4810	1.147	Insoluble a la conc. del 10% en peso en T.H.F. caliente
5	-18	3760	1.198	Soluble, pero tiene lugar la gelificación por enfriamiento
6	-28	2890	1.223	id.
7	-5	620	1.102	Puede hilarse de solución de Anon que contenga 12% en peso del polímero



22  
31  
66  
95  
47

Tabla III (Continuación)

<u>Muestra N°</u>	<u>Temp. muestra polimerizada a (° C)</u>	<u>P</u>	<u>D/D</u>	<u>Solubilidad</u>
8	-30	450	1.233	Puede hilarse de solución de Anon que contenga 12% en peso de polímero, pero la fibra obtenida es quebradiza.
9	0	420	1.095	No puede hilarse a causa de la rotura accidental de la continuidad de la fibra

T.H.F. : Tetrahidrofurano  
 Anon : Ciclohexanona

256954



256954



En la tabla III se indican las relaciones entre el grado de polimerización de los polímeros de cloruro de vinilo y su solubilidad en el disolvente y la capacidad de la formación de fi  
bras.

5           A partir de la tabla III anterior, puede comprenderse que en el caso de un polímero de cloruro de vinilo cuyo grado de po  
limerización sea mayor de 2500 no puede obtenerse una solución de concentración elevada aunque se utilice un buen disolvente, mientras que en el caso en que el grado de polimerización sea me  
10           nor de 500, su capacidad de formación de fibras se hace muy redu  
cida.

          Así, encontramos que era necesario seleccionar y utilizar polímeros de cloruro de vinilo cuyo valor D/D se encuentre entre 1,08 y 1,27 y el grado de polimerización esté entre 500 y 2500,  
15           con objeto de obtener en escala industrial fibras que tengan ele  
vada estabilidad dimensional.

          Los polímeros antes citados de cloruro de vinilo que tengan un valor D/D de 1,08-1,27 y un grado de polimerización entre 500 y 2500 se designarán aquí en lo que sigue por conveniencia  
20           como PVC-L y el método de disolución de los mismos en este inven  
to se describirá más adelante. Aunque hemos descrito anteriormen  
te que estos PVC-L son los que se hallan dentro del intervalo que hace posibles las operaciones como la disolución, hilado, etc., así como la obtención de fibras que tengan elevada estabilidad di  
25           mensional, hemos encontrado, sin embargo, que su comportamiento con respecto a los disolventes presentaba grandes diferencias con el de los polímeros usuales de cloruro de vinilo. Estas diferen-  
cias que resultaron ser los mayores obstáculos durante el proceso de la producción de fibras eran dos. En primer lugar, cuando se  
30           utiliza PVC-L y con objeto de obtener una concentración de la so-



254354

lución de hilado más adecuada para la producción de fibras, se  
combina con un disolvente en una cantidad 1,0-4 veces en peso  
del mismo, estando la dificultad en el hecho de que no es facil  
mente disponible un disolvente que pueda disolver completamente  
5 el polímero. Incluso, aún cuando fuese posible llevar a cabo la  
solución completa en condiciones de laboratorio que no fueran prác  
ticas, teniendo en cuenta que tiene lugar la gelificación cuando  
se deja estar, es, al fin y al cabo, imposible obtener directa  
mente una solución estable. En segundo lugar, prácticamente en  
10 todos los casos en que el PVC-L se mezcla con un disolvente, el  
disolvente queda absorbido inmediatamente por el polímero, y no  
resulta una mezcla pastosa estable cuyos cambios de viscosidad  
sean pequeños, sino que lo que ocurre es que la mezcla total pre  
senta un aspecto arenoso húmedo. Por ello, como no presenta nin  
15 guna fluidez, su manejo en escala industrial resulta muy difícil.  
Desde luego, es posible disolver esta mezcla por calefacción, pe  
ro como la gelificación tiene lugar fácilmente no puede decirse  
que sea una solución estable.

Aún cuando los puntos anteriormente citados han de conside  
20 rarse también para el manejo de los polímeros usuales del cloruro  
de vinilo, en el caso de PVC-L esto es particularmente cierto. A  
la vista de estas características, hemos encontrado que para ha  
cer posible la producción de fibras en escala industrial a partir  
de PVC-L era necesario preparar primeramente una suspensión esta  
25 ble de partículas de polímero con un hinchamiento restringido con  
cambios pequeños en su viscosidad mezclando el polímero con el di  
solvente hasta que la viscosidad de la mezcla tienda a un valor  
de equilibrio y a continuación, manteniéndolo en este estado pas  
toso con pequeños cambios en su viscosidad, realizar las diversas  
30 operaciones necesarias hasta disolución, seguida de hilado, dentro



250.547

de un breve período de tiempo mientras se calienta y disuelve la mezcla. Como resultado de nuestro estudio detallado de estas dos características anormales citadas anteriormente que resultan ser obstáculos para llevar a la práctica el método de este invento

5 utilizando PVC-L, hemos encontrado los tres requisitos necesarios para vencer estos obstáculos y hemos sido capaces, así, de llegar a un método para la producción en escala industrial de fibras de cloruro de vinilo que tengan una estabilidad dimensional superior.

- 10 1) Aumentando el peso específico aparente de los polímeros PVC-L.
- 2) Preparando una suspensión estable en estado hinchado mediante la combinación del PVC-L obtenido en 1) con el disolvente.
- 3) Hilando inmediatamente la suspensión obtenida en 2) después de calentar y disolver la misma en un período corto de tiempo.
- 15

Estos tres métodos se describirán con detalle en lo que sigue en el orden indicado.

1. Método de aumentar el peso específico aparente del polímero.

20 Cuando realizamos un estudio posterior sobre las diferencias en las características del PVC-L y de los polímeros de cloruro de vinilo usuales, en cuanto a su comportamiento respecto de los disolventes, encontramos de modo sorprendente que existía una gran diferencia entre los pesos específicos aparentes de los dos y, así mismo, que el peso específico aparente era un importante factor para la preparación de una suspensión estable en estado hinchado.

25 Aunque es concebible que el peso específico aparente de las partículas de polímero se halle sometido a cambios dependiendo de su estado de formación, el volumen de los polímeros preparados mediante polimerización por precipitación, que se utiliza generalmente en

30



17

25-254

la actualidad para la obtención de PVC-L, es muy elevado, siendo el peso específico aparente menor de  $0,2 \text{ g/cm}^3$  aproximadamente. Sin embargo, con objeto de que pueda obtenerse una suspensión estable en estado hinchado al mezclar con un disolvente, resultó evidente que el peso específico aparente del polímero debía ajustarse de tal manera que estuviera entre  $0,3$  y  $0,6 \text{ g/cm}^3$ . Para elevar el peso específico aparente de los polímeros con pesos específicos aparentes menores de  $0,2 \text{ g/cm}^3$  es preferible emplear, por ejemplo, solo o en combinación uno o dos o más de los métodos indicados a continuación. Mediante el empleo de estos métodos, el peso específico aparente puede elevarse, como máximo, hasta  $0,7 \text{ g/cm}^3$ . Aunque se han indicado los cinco métodos siguientes, se dan simplemente con un propósito de ilustración y el invento no debe hallarse limitado por ello.

a) El método de calentar el PVC-L a una temperatura en un intervalo que se halle por encima de la temperatura a la que el movimiento térmico de la molécula resulta activo, con lo que tiene lugar la estabilización de la estructura fina, pero aproximadamente por debajo del punto por debajo del cual puede evitarse la decoloración, descomposición térmica, etc.

b) El método de agregar primeramente una mezcla de un buen disolvente y un producto no disolvente al PVC-L y dejar que se absorba en él una pequeña cantidad del disolvente y, a continuación, tratarlo a una temperatura dentro del intervalo indicado en el apartado a) anterior.

c) El método de agregar una pequeña cantidad de disolvente al sistema de polimerización durante la reacción de polimerización para la obtención de PVC-L y después de separar los polímeros del sistema de polimerización tratar por el calor dentro del intervalo de temperatura citado en el apartado a) anterior.



d) El método de mezclar dos o más tipos de PVC-L que tengan pesos específicos aparentes diferentes, de manera que el peso específico aparente resulte  $0,3-0,6 \text{ g/cm}^3$  y utilizar el mismo a continuación.

5 e) El método de mezclar en el caso citado en el apartado d) anterior con otros polímeros distintos del PVC-L y utilizar los mismos.

Ahora bien, si se describe con más detalle el método de ajustar el peso específico aparente, es como sigue:

10 a) La temperatura a la que el movimiento térmico de las moléculas resulta activo es de  $70-80^{\circ}\text{C}$ , a cuya temperatura se le designa ordinariamente como punto de reblandecimiento. A una temperatura superior a ésta, teniendo en cuenta el reblandecimiento del polímero, tiene lugar la estabilización de la estructura. Por  
15 otra parte, aunque la temperatura a la que puede evitarse la decoloración y descomposición térmica se halla generalmente por debajo de  $150^{\circ}\text{C}$  en el caso del cloruro de polivinilo, mediante la adición de un estabilizador, como se indica en los apartados b) y c), más adelante, es posible también elevar esta temperatura grandemente. Como estas temperaturas a las que se hace activo el movimiento de las moléculas y a la que tiene lugar la decoloración y descomposición son inherentes en los polímeros distintos, estos  
20 detalles pueden determinarse experimentalmente para los polímeros que hayan de emplearse. En cuanto al período de tiempo durante el que debe aplicarse el tratamiento por el calor, cuanto más elevada sea la temperatura, tanto más corto debe ser el período de tiempo. Sin embargo, es conveniente que el tratamiento se aplique uniformemente.

25 Aunque el medio de calefacción puede ser cualquier sistema que pueda producir un tratamiento por el calor uniforme para los  
30

2 3 8 9 5 4



polímeros, desde un punto de vista práctico se utilizan de modo conveniente el vapor, aire, etc.

b) En este caso, pueden citarse como buenos disolventes el tetrahidrofurano, ciclohexanona, metil-isobutil-cetona, acetona, dioxano, etc., y como no disolventes el agua, metanol, gasolina, etc. Para mezclar los dos, es necesario asegurarse de que se obtiene una solución intersoluble.

Aunque la concentración mínima de disolvente variará de acuerdo con la combinación del disolvente y no disolvente elegida, si el contenido en disolvente de la solución es excesivamente pequeño, no puede obtenerse la eficacia deseada en el tratamiento. Por ejemplo, en el sistema tetrahidrofurano-agua, el tetrahidrofurano debe encontrarse por encima del 10%. El límite superior de la concentración del disolvente debe ser tal que no se disuelvan las partículas del polímero. Por ejemplo, en el caso del sistema tetrahidrofurano-agua, el contenido en tetrahidrofurano debe ser menor del 70% en peso. Sin embargo, cuando la concentración del disolvente es tan considerable como ésta, en el caso que se caliente, las partículas de polímero tienen tendencia a volverse pegajosas. Por lo tanto, si se utiliza el sistema tetrahidrofurano-agua, es preferible que la concentración de tetrahidrofurano sea menor del 30%. Por otra parte, en el caso en que la concentración de disolvente sea elevada puesto que es eficaz la separación de las partes del polímero de peso molecular bajo por medio de la disolución, si la relación del líquido a los polímeros se hace mayor de cinco veces y los polímeros se impregnan en él durante un período largo de horas, es posible hacer de los polímeros polímeros estables que no contengan en los mismos las partes de bajo peso molecular.

Por otra parte, si la solución de disolvente que ha de añ

256954



dirse al PVC-L ha de mantenerse en la mínima cantidad necesaria puede utilizarse, en general, una relación de líquido apolímero de 0,1-0,4, y con ello la operación se simplifica grandemente. Cuando se realiza el tratamiento antes citado, si se mezcla un estabilizador de PVC en la solución del disolvente, puede evitarse la descomposición durante la calefacción que sigue a este tipo de tratamiento por disolvente. Aunque la temperatura y el período de tiempo de este tipo de tratamiento por disolvente no tiene demasiado efecto sobre los resultados del tratamiento, es preferible, en general, que sea mayor de 30 minutos a temperatura ordinaria.

El método de tratamiento por el calor, tal como se describió en el apartado a) anterior, puede utilizarse después del tratamiento por disolvente y mediante esta calefacción se elimina el disolvente contenido en el polímero.

c) En un disolvente mixto formado por un disolvente y un producto no disolvente del cloruro de polivinilo al que se han añadido peróxidos orgánicos, peróxidos inorgánicos y otros iniciadores de tipo radical, se polimerizó cloruro de vinilo de manera análoga a la ordinaria a una temperatura menor de 20°C, con calor, luz u otros medios. La variación del valor D/D en este caso dependiendo de la temperatura de polimerización utilizada es la que se describió anteriormente. El disolvente del cloruro de polivinilo incluye los conocidos, generalmente, en este caso, tetrahidrofurano, ciclohexanona, nitrobenzono, dioxano, metil-etil-cetona, etc., y como no disolventes el agua, alcoholes, fracciones del petróleo, como la gasolina, hidrocarburos aromáticos, etc. Se incluye también el propio cloruro de vinilo monómero. Para combinar el disolvente y el no disolvente, es preferible que se disuelvan uno en otro homogéneamente. Aunque la proporción de la

256954 11



mezcla variará con cada combinación, así como con las condiciones de polimerización como, por ejemplo, temperatura de polimerización, etc., es preferible que se utilice una composición en la que se disuelvan solamente las fracciones de bajo peso molecular que se hallen contenidas en el polímero cuando el polímero y el disolvente entran en contacto uno con otro. Por ejemplo, en el caso del sistema tetrahidrofurano-agua, es conveniente un contenido de 5-50% en peso del tetrahidrofurano, no pudiendo obtenerse los resultados esperados con menos del 5%, mientras que, por otra parte, si sobrepasa el 50% los polímeros se hacen pegajosos y difíciles de manejar.

Seguidamente, en el polimerizado así obtenido se separa el líquido de tratamiento de los polímeros por medio de filtración, centrifugación, separación, etc., y después de ello se les dá un tratamiento de calefacción y secado a la temperatura indicada en el párrafo a) anterior. El tratamiento por el calor a realizar en este caso puede hacerse por medio de aire, vapor u otros medios de calefacción. Aunque el tratamiento por el calor puede ser corto, si la temperatura del tratamiento es elevada, es preferible añadir previamente un estabilizador del PVC al polímero con objeto de evitar la descomposición de éste.

d) Aunque el peso específico aparente del sistema de polimerización con un peso específico aparente menor de  $0,2 \text{ g/cm}^3$  puede elevarse hasta un máximo de, aproximadamente,  $0,7 \text{ g/cm}^3$  mediante los métodos de tratamiento descritos en los párrafos anteriores a)-c), puesto que el peso específico aparente que se obtiene finalmente se diferencia según las condiciones individuales de tratamiento, mediante el mezclado de los PVC-L así tratados o mediante la mezcla con otros sin tratar así, es posible ajustar el peso específico aparente dentro del intervalo de  $0,3-0,6 \text{ g/cm}^3$ .



Debe entenderse que esto incluye naturalmente también aquellos casos en los que se mezclan entre sí aquellos polímeros de varios tipos cuyos pesos específicos aparentes son menores de  $0,3 \text{ g/cm}^3$ , debido a la no uniformidad de su tamaño de partícula, y el peso específico aparente se hace que sea mayor de  $0,3 \text{ g/cm}^3$ .

e) Aunque en el párrafo d) anterior hemos descrito el caso en que el polímero era siempre PVC-L, este apartado se refiere al caso en el que en el párrafo d) anterior se mezcla PVC-L con un polímero distinto del PVC-L. La operación en este caso es análoga a la del apartado d) anterior.

Aunque los cinco métodos de elevar el peso específico aparente han sido descritos concretamente aquí en lo anterior, puesto que la esencia de lo que se trata radica en ajustar el peso específico aparente del PVC-L para que se halle en el intervalo de  $0,3-0,6 \text{ g/cm}^3$ , es posible, asimismo, manejar adecuadamente las condiciones de polimerización para la obtención del PVC-L de diversas maneras para preparar el PVC-L para que tenga un peso específico aparente de  $0,3$  a  $0,6 \text{ g/cm}^3$  a partir del primero y debe entenderse que esto, naturalmente, se halla incluido en este invento.

## 2. Método de obtener una suspensión estable hinchada.

Antes de describir con detalle este método, se dará una explicación del estado de la suspensión estable hinchada que perseguimos. Cuando un polímero pulverulento se mezcla con el disolvente que no disuelve perfectamente el polímero a una determinada temperatura, los cambios de viscosidad con el transcurso del tiempo que presenta una mezcla semejante siguen, en general, uno de los cursos representados por las tres curvas A, B y C en la figura 1. La curva A es aquella en la que el polímero ha absorbi-

256354



do prácticamente todo el disolvente, el sistema en conjunto pre  
senta un aspecto arenoso húmedo y, por tanto, ha perdido su flui  
dez. La curva C es un sistema en el que el disolvente se absor-  
be difícilmente por el polímero y en el que el polímero se trans  
5 forma en un precipitado. Aunque la curva B es un estado que es  
intermedio entre las curvas A y C, es aquél en el que las partí  
culas del polímero están hinchadas de modo restringido por el di  
solvente y aunque se mantiene este estado hinchado, la viscosi-  
dad del sistema total tiene tendencia a alcanzar un estado de equi  
10 librio sin la destrucción de las partículas de polímero hinchadas  
y, por otra parte, manteniendo un estado en el que los polímeros  
no se separan del disolvente. Es el caso de una suspensión que  
presenta una fluidez constante, así como no presenta prácticamen  
te ningún cambio en su estado con el transcurso del tiempo. Nos  
15 referimos al sistema en suspensión pastosa, representado por la  
curva B, cuya viscosidad alcanza un valor de equilibrio y en el  
que la viscosidad presenta un cambio pequeño con el transcurso  
del tiempo como "suspensión pastosa estable". Nosotros encontra  
mos que era posible con la misma composición en peso incluso en  
20 el caso de un sistema en solución concentrada de PVC-L, que es  
inestable y tiene tendencia a la gelificación aún cuando se pre-  
pare en una solución perfecta, obtener un estado de suspensión  
pastosa en el que el hinchamiento no continúa según se represen  
ta en la curva B de la figura 1, y posee así estabilidad y flui  
25 dez durante un período comparativamente largo de horas. Y pue  
to que las diversas operaciones aparte de la disolución necesaria  
para el hilado, como el transporte, desaireación, mezclado,  
etc., podrían realizarse en este estado, no había necesidad de  
manejar la solución durante períodos largos de horas en un esta  
30 do inestable. Por consiguiente, encontramos que era muy conve-



35054 17  
niente, ya que la formación de fibras por hilado podría realizarse mientras la solución estaba en un estado perfectamente disuelto.

Se indicarán a continuación algunos ejemplos de las condiciones, con objeto de presentar el tipo de polímeros y el tipo de disolventes que se utilizarán y de qué modo puede alcanzarse el objetivo de producir fibras y, asimismo, de obtener la suspensión cuyo estado es el que se representa en la curva B de la figura 1.

5 a) Que se utilice PVC-L con un peso específico aparente de 0,3-0,6.

b) Que el disolvente sea un disolvente mixto en el que, por lo menos, uno de sus componentes sea una cetona con un número de átomos de carbono de 3 a 8.

15 c) Que se utilice, preferentemente, un disolvente cuya tensión superficial sea elevada.

Cada una de las condiciones anteriores se describirá con detalle en lo que sigue.

a) El peso específico aparente del PVC-L puede hacerse que se halle de 0,3-0,6 g/cm<sup>3</sup> por los diferentes métodos descritos ya en lo anterior.

20 1) Se supone que mediante un tratamiento semejante la estructura fina del polímero se hace compacta y densa y se pierde su carácter poroso, con lo que la cantidad de disolvente que se introduce en las partículas de polímero cuando el polímero y el disolvente se mezclan se halla restringida. Cuanto menor sea la extensión del tratamiento descrito en el apartado 1) y cuanto más pequeño sea el peso específico aparente, el estado de la suspensión se aproxima al de la curva A de la figura 1 y el estado de equilibrio de la viscosidad resulta elevado. Por otra parte, cuan

25

30



1054 17

do el tratamiento es extensivo y el peso específico aparente se hace mayor de 0,6, siendo el estado de la suspensión análogo al de la curva C de la figura 1 y no presentando un estado pastoso homogéneo tiene lugar la separación entre el polímero y el disolvente. Sin embargo, en el caso de aquellos polímeros que tienen un peso específico aparente de más de 0,6 y que no forman suspensiones estables, es necesario, asimismo, mezclarlos primeramente con otros polímeros que hayan sido tratados o con polímeros sin tratar, con lo que sus pesos específicos aparentes se ajustan a 0,30-0,60 g/cm<sup>3</sup>, con objeto de obtener el equilibrio de hinchamiento.

b) En primer lugar, es necesario que el disolvente, cuando se caliente, tenga un poder disolvente capaz de formar la solución perfecta necesaria para alcanzar el objetivo de la formación de fibras. Al mismo tiempo, debe ser tal que forme la suspensión estable provista de fluidez. Esto es, debe ser tal que mientras a temperaturas comparativamente bajas presente solamente poder disolvente en una extensión que provoque el hinchamiento restringido de las partículas de polímero, a temperaturas elevadas debe poseer suficiente poder disolvente para disolver completamente el polímero. Aunque el disolvente que satisfaga esta condición puede ser solamente uno, hemos podido encontrar muchos que satisfacen la condición anterior de entre los disolventes mixtos formados por dos componentes que pueden obtenerse comercialmente con relativa facilidad.

Como disolventes apropiados que pueden lograr este objetivo, puede indicarse un disolvente simple o mixto que contenga, por lo menos, como uno de sus componentes, cetonas alifáticas que tengan de 3 a 8 átomos de carbono. Entre éstos, en la mayoría de los casos, los disolventes mixtos son particularmente apropiados para



alcanzar el objetivo. Entre estas cetonas, pueden citarse como ejemplo la acetona, metil-etil cetona, metil-isopropil cetona, metil-isoamil cetona, etil-isopropil cetona, di-isopropil cetona, diacetón-alcohol, óxido de mesitilo, forona, isoforona, etc.

5 Aunque pueden mezclarse discrecionalmente dos de los componentes anteriores, en el caso de que haya de mezclarse otro componente, pueden citarse como ejemplos de estos otros componentes los hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos clorados, éteres del etilen-glicol y esterés derivados de alcoholes alifáticos.

10 Y, como hidrocarburos aromáticos, pueden mencionarse el benceno, tolueno, etilbenceno y xileno, como hidrocarburos clorados el dicloroetano, tetracloroetano y clorobenceno, como éteres del etilenglicol el dioxano, y como esterés de alcoholes alifáticos el acetato de etilo y el acetato de amilo. Desde el punto de vista  
15 del poder disolvente, la proporción en peso de la composición del disolvente mixto es apropiada si se hace que uno de los componentes sea el 95-20% de una cetona que tenga 3 a 8 átomos de carbono, y el otro componente que forme el 5-80%. Asimismo, como los que poseen un punto de ebullición elevado representan una desventaja  
20 en la eliminación del disolvente después de la formación de la fibra, es preferible que la selección pueda hacerse de manera que el punto de ebullición de la mezcla resulte menor de 170°C. Por otra parte, considerando el momento en que la suspensión se calienta y disuelve, en el caso de que la temperatura necesaria para disolver  
25 el polímero en la concentración deseada sea muy superior al punto de ebullición del disolvente mixto, mediante los dos métodos siguientes, es posible evitar fácilmente la ebullición del disolvente en el momento de la disolución; a saber, por una elección apropiada del otro componente distinto de la cetona, con lo que se eleva  
30 el punto de ebullición sin cambiar el poder disolvente o median

35695417 NA



te la elección como componente cetónico de uno cuyo peso molecular sea superior, aumentando así el poder disolvente.

5 c) Aunque hemos especificado en el apartado anterior b) que el disolvente para la obtención de la suspensión estable debe poseer en primer lugar suficiente poder disolvente, otro factor importante relativo al disolvente es su tensión superficial. En el apartado b) se omitieron como disolventes los éteres cíclicos como el óxido de trimetileno, tetrahidrofurano, etc. Esto fué debido a que éstos son buenos disolventes de viscosidad baja y, por otra parte, cuya tensión interfacial con PVC-L es pequeña, que, incluso, cuando entran en contacto con los polímeros en frío, debido a su rápida penetración en las partículas de polímero, hacen que éstas se hinchen excesivamente y, por lo tanto, no pueden formar una suspensión estable.

10 15 Si han de mencionarse las relaciones entre la tensión superficial del disolvente y el tipo de polímero con el que ha de mezclarse, en general, en el caso de un disolvente con baja tensión superficial, es adecuado el empleo de un polímero que tenga un peso específico aparente elevado en combinación con ella. El motivo de esto es porque en este tipo de polímero, debido a la estructura fina que es compacta y densa, incluso aunque la tensión superficial del disolvente sea pequeña, la penetración del disolvente puede estar muy notablemente restringida y es posible evitar el hinchamiento rápido y excesivo de las partículas. Sin embargo, 20 si se ha exagerado el tratamiento del polímero y el peso específico aparente del mismo es mayor de 0,6, la estructura fina de las partículas se hace demasiado dura y como ya no permitirá la penetración del disolvente a temperatura ambiente, no es posible preparar una suspensión estable por sí mismo. Por otra parte, aún 25 30 cuando se haya formado una suspensión estable mezclando el políme



256954

ro con un disolvente que tenga una tensión superficial elevada y se haya obtenido un estado de equilibrio de la viscosidad, en el caso de que este polímero se combine con un disolvente que tenga baja tensión superficial, no se deduce necesariamente de aquí que se obtenga un estado de equilibrio de la viscosidad. Incluso aunque se obtenga el equilibrio, es normal que su viscosidad de equilibrio sea elevada.

Refiriéndose a los diversos métodos, tal como se describió anteriormente, es posible obtener una suspensión estable con cambios pequeños de su viscosidad. Sin embargo, una suspensión conveniente para el hilado es la que presenta una viscosidad de 5-200 stokes. Esto es debido a que si es menor de 5 stokes, existe la posibilidad de que se separen el polímero y el disolvente que ya se habían mezclado. Por otra parte, si la viscosidad es mayor de 200 stokes, debido a su viscosidad excesiva, el manejo de la suspensión se hace difícil, existiendo la posibilidad de un aumento progresivo de la viscosidad durante su almacenaje y períodos de estancamiento, así como dificultades de transporte.

Incluso después de que se hayan decidido los diferentes valores respecto del polímero y del disolvente, tal como se indicó anteriormente, la viscosidad de equilibrio que presente la suspensión obtenida mezclando los productos anteriores, puede ajustarse mediante un cambio del curso térmico al mezclarlos. Por lo tanto, mediante un simple ajuste de la temperatura, es posible ajustar la viscosidad de la suspensión a 20-80 stokes, que es la más conveniente para su manejo. Como el aumento de temperatura en este caso da lugar a un aumento irreversible de la viscosidad, mientras que es posible elevar la temperatura de la suspensión con objeto de elevar su viscosidad, una vez que se ha elevado la temperatura, no es posible rebajar la viscosidad de la suspensión por un des-



censo posterior de la temperatura. Es innecesario indicar qu-  
aunque la viscosidad de la suspensión varía con la proporción  
del polímero y del disolvente, esto es, con la concentración,  
esto se halla limitado por el hecho de que debe hallarse en el  
5 intervalo en el que permita con facilidad las operaciones como  
el transporte en estado pastoso y, por otra parte, que pueda  
hilarse cuando se calienta y disuelve. La concentración apropia-  
da es de 20-40%. La suspensión que se haya obtenido de este mo-  
do es estable y mientras se mantenga a temperatura ambiente, no  
10 progresa el hinchamiento ni hay un cambio de su viscosidad. Así,  
es posible fácilmente eliminar las burbujas que aparezcan mezcla-  
das durante la preparación de la suspensión, bien dejándola en  
reposo o llevando a cabo un mezclado lento o suave y, por otra  
parte, su estabilidad puede mantenerse durante el período de tiem-  
15 po necesario para llevar a cabo las diferentes operaciones como  
el transporte, filtración, etc.

Por otra parte, mediante la adición, durante la preparación de  
la suspensión, de otros polímeros que sean directamente solubles  
en el disolvente en una cantidad menor del 10% en peso con respec-  
20 to al PVC-L, es posible, no solo evitar un cambio rápido de la vis-  
cosidad de la suspensión, sino también comunicar a las fibras pro-  
piedades que no posee el PVC-L, mediante el hilado de los políme-  
ros mezclados.

### 3. Método de disolución de la suspensión.

25 La producción en escala industrial del modo más efectivo de  
las fibras de cloruro de polivinilo con sus propiedades térmicas  
mejoradas, se consigue realizando las operaciones siguientes con  
respecto a la suspensión estable cuyos cambios de viscosidad sean  
pequeños, habiéndose obtenido esta suspensión, tal como se descri-  
30 bió anteriormente, aumentando la viscosidad específica aparente

256454 1



del polímero PVC-L y combinando, a continuación, el polímero con el disolvente. Efectivamente, hemos encontrado el método de hilado en el que este tipo de suspensión, inmediatamente antes del hilado, calentada y disuelta a una temperatura de 100-200°C, se convirtió en una pasta transparente viscosa y, a continuación, si fue necesario, filtrada e hilada inmediatamente desde una tobera. La pasta viscosa transparente, tal como se utiliza en este invento, que ha sido obtenida calentando y disolviendo el PVC-L antes mencionado, difiere completamente de la solución de polímero ordinaria completamente disuelta en el hecho de que tiene tendencia a originar fenómenos como la descomposición, decoloración, etc., como resultado del aumento de su viscosidad con el transcurso del tiempo, y si la temperatura desciende, con una elevación rápida de la viscosidad, se hace difícil realizar las diversas operaciones que consumen tiempo tal como se han practicado hasta ahora, como el almacenaje, transporte, etc. Por consiguiente, en estos casos, surge la necesidad de reducir al mínimo el tiempo necesario en la operación de calefacción y disolución, así como el tiempo que transcurre entre la operación de calefacción y disolución y la operación de hilado. Las temperaturas a las que ha de llevarse a cabo la calefacción durante la calefacción y disolución del polímero, se determinan mediante el poder disolvente del disolvente, la concentración de la suspensión, el grado medio de polimerización del polímero, su valor D/D, etc. Aunque es suficiente una temperatura comparativamente baja, cuando un polímero de un grado bajo de polimerización y que tenga un valor D/D pequeño, se disuelve en una concentración baja utilizando un disolvente que tenga un poder disolvente elevado, para la producción económica de las fibras mejoradas en sus propiedades térmicas, se precisa la calefacción a unos 100-200°C. Una temperatura superior a los 200°C no solo tiene ten

356854



dencia a provocar la descomposición térmica, sino que también hace que las operaciones sean difíciles de realizar, aún cuando se añada un estabilizador.

5 Cuando se precise la filtración, aunque es preferible relizarla después de la calefacción y disolución, si se tiene en cuenta la presión necesaria para la filtración y la eficacia de la filtración, es posible también realizarla mientras se transporta en estado pastoso o pueden combinarse las dos operaciones.

10 Para evitar la ebullición del disolvente cuando se expulsa desde la tobera, puede rebajarse la temperatura de la pasta antes de ser hilada o la de la tobera. Por otra parte, aunque es tolerable añadir una pequeña cantidad de plastificante para mejorar la fluidez de la solución, o un estabilizador para evitar la descomposición térmica, para mantener la calidad del producto es mejor mantener aquella en la menor cantidad posible.

15 Las fibras de cloruro de polivinilo pueden obtenerse mediante el hilado de la solución de polímero así obtenida a través de una tobera utilizando el proceso de hilado en seco o el hilado húmedo. Sin embargo, en este invento es más eficaz el proceso de hilado en seco.

20 Aceptando la operación de estirado usual de estirar de 2-10 veces a una temperatura de 95-115°C y aplicando un tratamiento por el calor a 70-130°C a las fibras de cloruro de polivinilo producidas utilizando los polímeros de cloruro de vinilo de cristalinidad elevada obtenidos tal como se describió aquí en lo anterior, es posible obtener fibras que superan en estabilidad dimensional a las fibras que se obtienen a partir de polímeros mediante el método de polimerización a temperatura elevada.

25 Sin embargo, se ha descubierto que pueden obtenerse fibras de cloruro de polivinilo con nuevas mejoras de su estabilidad di-

25695417



dimensional, realizando el método de estirado y el método de tratamiento por el calor tal como se describe a continuación.

5 Mientras que a las fibras de cloruro de polivinilo se les comunica una gran tenacidad con respecto al alargamiento que se le impone en el estirado usual en caliente de 2-10 veces a una temperatura de 95-115°C, de acuerdo con nuestros estudios, descubrimos que era posible obtener fibras de cloruro de polivinilo que son superiores en propiedades térmicas así como mecánicas aún cuando la relación de estirado durante el estirado en caliente fuese menor de dos veces. Lo que descubrimos fué que era suficiente si el producto de la relación de estiraje en el hilado y la relación de estirado durante el estirado en caliente del producto se hacia mayor de 2,0. Esto significa que es posible obtener fibras aprovechables aún cuando se realice solamente el estiraje en el hilado y no se lleve a cabo el estirado en caliente.

10 Sin embargo, desde el punto de vista de la técnica del hilado, existe un límite a este posible aumento de la relación de estiraje en el hilado, siendo difícil aumentar demasiado esta relación. Sometiendo las fibras obtenidas de PVC-L a un tratamiento por el calor después del estirado a una temperatura de 70-170°C, pueden obtenerse fibras con mejoras todavía mayores de su estabilidad dimensional.

15

20

25 En las fibras usuales de cloruro de polivinilo, debido al hecho de que la temperatura de reblandecimiento presentada por el polímero era baja y que la tenacidad a temperatura elevada de las fibras era extraordinariamente pequeña, no fué posible, después del estirado en caliente, dar un tratamiento por el calor con una longitud constante de las fibras, a una temperatura por encima de 130°C, ya que tendrían lugar roturas en las fibras a causa de la tensión térmica. Sin embargo, de acuerdo con las fibras de este

30



invento, se ha hecho posible realizar el tratamiento por el calor por encima de 130°C, puesto que, como ya se describió anteriormente, el polímero mismo tiene una cristalinidad elevada y una pequeña tensión térmica, y la tenacidad de la fibra a temperatura elevada es grande. Cuando se lleva a cabo el tratamiento térmico a temperaturas tan elevadas como ésta, no solo es posible obtener los resultados deseados en un breve período de tiempo, sino que, asimismo, los resultados obtenidos son considerables. Aunque el período de tiempo necesario para el tratamiento por el calor variará según los efectos que se busquen del tratamiento, normalmente, el tiempo necesario será el que haga posible la reducción del disolvente residual de la fibra formada hasta una cantidad menor del 0,5%.

Durante el tratamiento por el calor, pueden llevarse a cabo otros tratamientos conocidos, como, por ejemplo, un tratamiento por el calor con contracción limitada, tratamiento por el calor con contracción libre y tratamiento por el calor con alargamiento, además del tratamiento por el calor a longitud constante. En general, la combinación del tratamiento por el calor a longitud constante y el tratamiento por el calor con contracción, no solo hacen posible la elevación posterior de la temperatura de tratamiento por el calor, sino que también es de utilidad para mejorar las propiedades de la fibra. Puesto que la descomposición térmica no puede evitarse cuando se realiza el tratamiento por el calor durante más de 10 minutos a una temperatura de más de 170°C, no es apropiado para la producción de fibras. Con referencia a la tabla IV, puede observarse más claramente la gran mejora que puede obtenerse en las propiedades térmicas y mecánicas en estas condiciones.

256954



TABLA IV

	Condiciones de estirado	Condiciones de fijación por el calor	Propiedades de las fibras		
			S*1 (%)	Resistencia gr/den. *4	Extensibilidad (%)
5	Relación de estirado: 5,5	Ninguno	34.8	2.63	19.7
	Temperatura: 110°C	115°C.-3 mins. (A)*2	12.0	2.72	21.4
10	Medio: en vapor saturado	130°C.-3 mins (A)	7.2	2.77	22.5
		145°C.-3 mins (A)	6.6	2.69	23.1
15	"sin estirar"	Ninguno	11.8	0.47	57.3
	Relación de estiraje en el hilado: 2,2	130°C.-5 mins.(A)	4.3	0.61	27.7
20	Relación de estirado: 4,0	Ninguno	35.9	2.61	19.0
	Temperatura: 115°C.	130°C.-0,5 mins. (A)	13.8	2.77	21.4
	Medio: placa caliente.	id., después (B)*3	6.2	2.54	28.9
25	*1) S: Tanto por ciento de contracción por inmersión de la fibra en agua hirviente durante 5 minutos.				
	*2) (A): Fijación por el calor a longitud constante				
	*3) (B): Fijación por el calor a 130°C. con contracción limitada del 10%.				
30	*4) : Las fibras ensayadas se hilaron por hilado en seco de <u>so</u>				



256954 116

lución de metil-etil-cetona y tolueno que contenía 28% en peso de polímero ( $D/D = 1,188$ ,  $\bar{P} = 1190$ ). Y la relación de estiraje en el hilado fué de 1,2, salvo que se indique otra cosa.

5

Finalmente, las importantes diferencias entre las fibras de cloruro de polivinilo obtenidas de acuerdo con este invento y las obtenidas por los métodos conocidos hasta ahora se describirán, además, mediante la figura 2. La figura 2 representa el comportamiento de los puntos de reblandecimiento térmico de los

10

dos tipos de fibras que, salvo la diferencia en los valores  $D/D$  y  $\bar{P}$ , se habían obtenido en condiciones idénticas de producción. Exactamente, en el estirado las muestras respectivas números 1 y 2 se calentaron con una elevación constante de temperatura de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . con las cargas de  $0,010$  g/den. y  $0,030$  g/den., respectivamente, y a partir de la contracción térmica respectiva que se

15

manifestó con ello, se obtuvo la carga necesaria para alargar el 1% las muestras de fibra. A continuación, se obtuvo la rigidez, que se utilizó como criterio para indicar el estado de reblandecimiento. Si se obtiene a partir de la figura 2 la relación de rigidez de las dos muestras a  $100^{\circ}\text{C}$ , la de la muestra número 1 es

20

más de cinco veces la de la muestra número 2. Así, se ha demostrado que la dureza de la fibra de cloruro de polivinilo cuyo valor  $D/D$  es 1,192 es realmente más de cinco veces la de la fibra de cloruro de polivinilo ordinaria.

25

Aún cuando en lo anterior hemos descrito el caso en que se utiliza cloruro de polivinilo puro, en este invento pueden utilizarse de entre los polímeros de cloruro de vinilo polimerizados a baja temperatura, los que contengan en total más de 90 moles por ciento de unidades de cloruro de vinilo. Estos tipos de polímeros pueden obtenerse por copolimerización o por mezcla de políme

30



38954

ros o mediante la combinación de ambos. Como comonomeros en la copolimerización pueden citarse los compuestos vinílicos y las olefinas que sean capaces de copolimerizarse con cloruro de vinilo. Y como polímeros que puedan utilizarse para mezclar polímeros, puede emplearse cualquier polímero capaz de disolverse en el disolvente del cloruro de polivinilo: por ejemplo, puede citarse el poliestireno, los poliacrilatos, los polimetacrilatos, poliacrilonitrilo, acetato de polivinilo, o el cloruro de polivi-  
5 nilo obtenido por el método de polimerización a temperatura elevada.  
10

Así, de acuerdo con este invento, es posible obtener, en escala industrial, fibras utilizando como materiales de partida polímeros de cloruro de vinilo de cristalinidad elevada que contenga más de 90 moles por ciento de unidades de cloruro de vinilo y los polímeros mixtos obtenidos mezclando este tipo de polímero de  
15 cloruro de vinilo con otros polímeros asegurando que el total de unidades de cloruro de vinilo contenidas en la muestra no sea menor de 90 moles por ciento. Las fibras obtenidas mediante el método de este invento son superiores a las fibras ordinarias de cloruro de polivinilo, en especial con respecto a propiedades tales como estabilidad dimensional, así como tenacidad, extensibilidad, etc., a temperatura elevada.  
20

Con objeto de comprender más claramente el presente invento, se dan los siguientes ejemplos específicos debiendo entenderse que los mismos son simplemente presentados como una ilustración y el  
25 invento no debe estar limitado por ellos, sino solamente en tanto que los mismos pueden hallarse limitados por las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo 1

30 A cloruro de vinilo monómero se le añadió 1,13 moles por cien



256954

to de tri-n-butyl-boro y la mezcla se polimerizó a  $-20^{\circ}\text{C}$  en atmósfera de nitrógeno, con agitación. Al cabo de 3 horas, la polimerización se terminó mediante la adición de  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc. acuoso y metanol mezclados y el polímero resultante se separó y se lavó con metanol. Mediante secado al aire del mismo a  $50^{\circ}\text{C}$ , se obtuvo un polímero blanco pulverulento con un rendimiento de 26,7%. Este polímero se disolvió a continuación en ciclohexanona en una concentración de 4 g/litro y la solución presentaba a  $30^{\circ}\text{C}$  un grado medio de polimerización de 1240 cuando se determinó con el viscosímetro de Ostwald.

El polímero presentaba, asimismo, un peso específico aparente de 0,16 y un valor D/D de 1,184.

Cuando este polímero se trató por el calor durante 15 minutos con vapor bajo presión a  $110^{\circ}\text{C}$ , el peso específico aparente ascendió hasta 0,38.

30 partes de este polímero tratado por el calor se incorporaron en un disolvente mixto formado por 21 partes de ciclohexanona y 49 partes de benceno a  $0^{\circ}\text{C}$ . Cuando se mantiene dicha temperatura con agitación constante, la mezcla alcanza el estado de equilibrio de la viscosidad al cabo de 100 minutos, y se obtiene una suspensión estable de partículas de polímero hinchadas uniformemente que tenían una viscosidad de cinco stokes.

Esta suspensión se disolvió dando una pasta haciéndola pasar continuamente a través de un tubo de calefacción a  $145^{\circ}\text{C}$  y, a continuación, la pasta que tenía una temperatura rebajada de  $100^{\circ}\text{C}$  se hiló en una corriente de aire caliente a  $135^{\circ}\text{C}$  a través de una tobera y después de que se evaporó el disolvente del mismo, los hilos filamentosos resultantes se recogieron con una velocidad de arrollamiento de 240 m/minuto.

Este hilo filamentososo se estiró 6 veces su longitud original



256954

en vapor bajo presión a 110°C y, a continuación, se trató por el calor durante 3 minutos mediante el paso a través de un baño de glicerina mantenido a la temperatura de 145°C.

Las propiedades de la fibra resultante fueron las siguientes:

5

Tenacidad 3,16 g/den.

Extensibilidad 26,8%

Densidad 1,415 g/cm<sup>3</sup>

10

Contracción en agua

hirviente 8,4%

Temperatura a la que la

contracción térmica con

la carga de 0,01 g/den.

se hace del 10% 107°C

15

Además, las propiedades del hilo filamentosos original que había sido obtenido por fusión por el calor e hilado de la suspensión estable en las mismas condiciones y arrollamiento del mismo con la velocidad de 240 m/min. que es 2,4 veces la velocidad de la pasta hilada desde la tobera, y las de la fibra obtenida mediante el tratamiento por el calor del hilo original durante 3 minutos en vapor bajo presión sin estirado en caliente, se comparan en la forma siguiente:

20

Hilo filamentosos	Tenacidad (g/den)	Extensibilidad (%)	Contracción en agua hirviente (%)
original	0,96	83	14,2

25

Hilo filamentosos fi-

jado por el calor

1,01

42

3,7

Ejemplo 2

30

A cloruro de vinilo monómero se le añadió un mol por ciento de trietil-boro para polimerizar el monómero a -40°C y al cabo de 3 horas se terminó la polimerización por adición de amoníaco concen

256954



trado líquido y metanol mezclados. El polímero resultante se se-  
paró, se lavó con metanol y se secó al aire a 50°C. Se obtuvo un  
polímero blanco pulverulento que tenía un grado medio de polime-  
rización de 910, un peso específico aparente de 0,14 y un valor  
5 D/D de 1,248, con un rendimiento del 15%.

A una parte de este polímero se le añadieron 0,01 partes de  
un estabilizador y una parte de una solución acuosa que contenía  
el 20% en peso de tetrahidrofurano y se mezcló bien. Después de  
dejarlo estar durante una hora, la mezcla se trató por el calor du-  
10 rante 10 minutos con vapor bajo presión a 130°C y se secó a 45°C.  
Se obtuvo un polímero que tenía un peso específico aparente de  
0,44.

Por otra parte, cuando se añadieron 0,01 parte del estabili-  
zador y 1,5 partes de una solución acuosa que contenía 25% en pe-  
15 so de tetrahidrofurano a una parte del polímero que tenía un peso  
específico aparente de 0,14, se mezcló bien, se dejó estar durante  
30 minutos, se trató por el calor durante 30 minutos con vapor a  
100°C, y se secó a 45°C, se obtuvo un polímero que tenía un peso  
específico aparente de 0,32.

20 Se obtuvieron así dos tipos de polímero que tenían un peso  
específico aparente de 0,44 y 0,32, los cuales se mezclaron en una  
proporción de 12:18, respectivamente, formando un polímero mezcla-  
do, que tenía un peso específico aparente de 0,35. Dicho polímero  
se incorporó a continuación en un disolvente mixto formado por 30  
25 partes de acetona y 40 partes de tolueno a 0°C, con agitación con-  
tinua. Cuando se mantuvo la temperatura de 0°C, con la citada agi-  
tación continua, se alcanzó un estado de equilibrio de la viscosi-  
dad al cabo de 45 minutos y se formó una suspensión que tenía una  
viscosidad de 125 stokes.

30 Esta suspensión se disolvió continuamente dando una pasta ha-



5  
 ciéndola pasar a través de un tubo calentado a 150°C y cuando la temperatura de la pasta descendió gradualmente hasta 75°C hacia el final de dicho tubo, la pasta se hiló a través de una tobera en una corriente de aire caliente de 130°C. La fibra filamento-  
 sa resultante se recogió con una velocidad de devanado de 170 m/min.

10  
 Esta fibra filamentososa se estiró 8 veces su longitud original en un baño de glicerina a 115°C y, a continuación, se trató por el calor haciéndola pasar por un baño de glicerina a 155°C durante un minuto. Las propiedades de la fibra así obtenida fueron las siguientes:

	Tenacidad	2,78 g/den.
	Extensibilidad	16,4%
	Densidad	( $d_4^{20}$ ) 1,421
15	Contracción en agua hirviente	5,9%
	Temperatura a la que la contracción térmica con la carga de 0,01 g/den. resulta del 10%	134°C
20		

### Ejemplo 3

25  
 El polímero obtenido en el ejemplo 1, con un peso específico aparente de 0,16, un grado de polimerización de 1240 y un valor D/D de 1,184, se impregnó durante 30 minutos en 10 veces su volumen de solución acuosa al 20% de tetrahidrofurano, que contenía un 1% en peso de un estabilizador a temperatura ambiente. A continuación, se filtró el polímero, se trató por el calor durante 30 minutos con vapor a 100°C y se secó al aire a 50°C, dando lugar a la formación de un polímero que tenía un peso específico aparente  
 30  
 de 0,30.



2 3 3 5 4

Asimismo, empapando análogamente el polímero del ejemplo 1, tratándolo por el calor con vapor a presión, de 130°C, durante 10 minutos, seguido de un secado al aire a 80°C durante 2 horas, se obtuvo un polímero con un peso específico aparente de 0,49.

5 15 partes de los polímeros anteriores de pesos específicos aparentes 0,30 y 0,49, respectivamente, se mezclaron bien, y el polímero mezclado resultante de un peso específico aparente 0,39, se incorporó en un disolvente mixto formado por 35 partes de metil-etil-cetona y 35 partes de benceno en un mezclador a 0°C con agi-  
10 tación continua. Cuando se mantuvo dicha temperatura con dicha agi- tación continua, se obtuvo una suspensión estable de partículas de polímero hinchado uniformemente, que tenía una viscosidad de 52 stokes.


Esta suspensión pastosa se introdujo continuamente en un tu-  
15 bo calentado a 145°C mediante una bomba de engranajes y se disol- vió en él. Cuando la temperatura de la pasta había descendido a 100°C, se hiló a través de una tobera en una celula de hilar a tra- vés de la cual se hizo pasar constantemente una corriente de aire caliente de 135°C. Después que se evaporó el disolvente, la fi-  
20 bra filamentosa producida se recogió a una velocidad de devanado de 240 m/min.

Esta fibra se estiró 6 veces su longitud original en vapor a presión a 110°C y, a continuación, se trató por el calor duran- te 3 minutos haciéndola pasar por un baño de glicerina a 145°C.

25 Las propiedades de la fibra obtenida fueron las siguientes:

Tenacidad	3,05 g/den.
Extensibilidad	17,5%
Densidad	(d <sub>4</sub> <sup>20</sup> ) 1,411
Contracción en agua hir- 30 viente	8,2%

27054 170



Temperatura a la que la con-  
tracción térmica con la carga  
de 0,01 g/den. resulta del 10% 1192C

Ejemplo 4

5           200 partes de cloruro de vinilo se disolvieron en 280 partes de metanol y se polimerizaron durante 18 horas bajo la irradiación de una lámpara de vapor de mercurio a presión elevada de 300 wátios a -52C, con la adición de un mol por ciento referido al monómero de peróxido de di-terc-butilo y trietanolamina. El  
10           polímero resultante se separó, se lavó con metanol y se secó a 502C. Se obtuvo un polímero blanco pulverulento que tenía un grado medio de polimerización de 2150, un peso específico aparente de 0,19 y un valor D/D de 1,145 con un rendimiento del 34,5%.

15           Cuando este polímero se trató por el calor durante 15 minutos con vapor bajo presión a 1202C, el peso específico aparente del producto resultó 0,32 y cuando se trató por el calor durante 15 minutos con vapor bajo presión a 1302C, el polímero resultante tenía un peso específico aparente de 0,43.

20           Mezclando 10 partes de cada uno de estos tres polímeros, cada uno de los cuales tiene un peso específico aparente distinto, se obtuvo un polímero mezclado de peso específico aparente 0,39.

25           30 partes de este polímero mezclado se añadieron a continuación a un disolvente mixto enfriado por debajo de 02C, formado por 28 partes de ciclohexanona que contenía 0,3 partes de un estabilizador y 42 partes de benceno con agitación continua, manteniendo la temperatura de la solución a 02C. Al cabo de 60 minutos, se alcanzó un estado de equilibrio de la viscosidad y se obtuvo una suspensión pastosa estable de composición uniforme que tenía una viscosidad de 6 stokes.

30           Esta suspensión se hizo pasar continuamente por un tubo que



se calentó a 158°C, mediante una bomba de engranajes, con objeto de disolverlo dando una pasta, y la temperatura de dicha pasta se disminuyó hasta 110°C en el citado tubo, después de lo cual se hiló a través de una tobera en una célula de hilado por la que se hizo pasar constantemente una corriente de aire caliente a 140°C. El hilo filamentososo resultante se recogió con una velocidad de de vanado de 120 m/min.

Este hilo filamentososo se estiró 5 veces su longitud original en agua caliente a 96°C y, a continuación, se trató por el calor durante 5 minutos mediante el paso por un baño de etilen-glicol mantenido a 135°C.

Las propiedades de las fibras obtenidas fueron las siguientes:

	Tenacidad	2,38 g/den.
	Extensibilidad	20,7%
15	Densidad	( $d_4^{20}$ ) 1,399
	Contracción en agua hirviendo	13,2%
	Temperatura a la que la contracción térmica con la carga de 0,01 g/den. resulta del	
20	10%	115°C

Los ejemplos siguientes 5 al 10 representan recetas para la producción de la suspensión pastosa estable, sometiendo un polímero a diversos tratamientos. La suspensión obtenida de acuerdo con estas recetas es apropiada para el hilado en húmedo así como para el hilado en seco, produciendo fibras de propiedades térmicas excelentes.

#### Ejemplo 5

Mezclando 11,2 partes del polímero del ejemplo 1 que tiene un peso específico aparente de 0,16 y 16,8 partes del polímero del ejemplo 3, que tiene un peso específico aparente de 0,49 se obtuvo



un polímero mezclado con un peso específico aparente de 0,34.

Este polímero se incorporó en un disolvente mixto formado por 36,0 partes de metil-etil-cetona, que contenía 0,14 partes de un estabilizador y 36,0 partes de tolueno a 0°C, manteniendo esta temperatura durante 45 minutos hasta que se alcanzó el estado de equilibrio de la viscosidad y se obtuvo una suspensión estable que tenía una viscosidad de 51 stokes.

#### Ejemplo 6

Mediante mezclado de 13 partes de cada uno de los polímeros del ejemplo 4, cada uno de los cuales tenía un peso específico aparente de 0,19 y 0,43, se obtuvo un polímero mezclado de un peso específico aparente 0,35. Este polímero se incorporó en un disolvente mixto formado por 37 partes de metil-etil-cetona que contenía 0,1 partes de un estabilizador y 37 partes de xileno a 0°C, manteniendo esta temperatura durante 50 minutos hasta que se alcanzó el estado de equilibrio de la viscosidad y se obtuvo una suspensión estable que tenía una viscosidad de 32 stokes.

#### Ejemplo 7

13,6 partes de un polímero que tenía un peso específico aparente de 0,35, obtenido mediante el tratamiento por el calor del polímero del ejemplo 1, que tiene un peso específico aparente de 0,16 durante 10 minutos con vapor bajo presión a 120°C, se mezclaron con 20,4 partes del polímero del ejemplo 3, que tiene un peso específico aparente de 0,49, y se obtuvo un polímero mezclado de un peso específico aparente de 0,42.

Este polímero se incorporó en un disolvente mixto formado por 30 partes de metil-etil cetona, que contenía 0,2 partes de un estabilizador y 36 partes de benceno a 0°C, y se mantuvo a la misma temperatura durante 35 minutos hasta que se alcanzó el estado de equilibrio de la viscosidad y se obtuvo una suspensión es

256954



table, que tenía una viscosidad de 106 stokes.

Ejemplo 8

15 partes del polímero del ejemplo 2, que tenía un peso es-  
pecífico aparente de 0,44, y 15 partes de un polímero de un peso  
específico aparente de 0,30, obtenido mediante el tratamiento por  
el calor del polímero del ejemplo 2 que tiene un peso específico  
aparente de 0,14 durante 10 minutos con vapor bajo presión a 120°C,  
se mezclaron conjuntamente y se obtuvo un polímero mezclado de un  
peso específico aparente de 0,36. Este polímero se incorporó en  
un disolvente mixto formado por 35 partes de metil-isobutil-cetona,  
que contenían 0,2 partes de un estabilizador, y 35 partes de bence-  
no a 0°C. Cuando se mantuvo dicha temperatura durante 50 minutos,  
se alcanzó el estado de equilibrio de la viscosidad y se obtuvo  
una suspensión estable que tenía una viscosidad de 72 stokes.

Ejemplo 9

30 partes del polímero obtenido en el ejemplo 2 con un peso  
específico aparente de 0,44 se incorporaron en un disolvente mix-  
to formado por 28 partes de metil-isobutil cetona, que contenían  
0,3 partes de un estabilizador y 42 partes de tolueno a 0°C. Di-  
cha temperatura se mantuvo durante 50 minutos hasta que se alcan-  
zó el estado de equilibrio de la viscosidad y se obtuvo una sus-  
pensión estable que tenía una viscosidad de 9 stokes.

Ejemplo 10

Un polímero que tenía un peso específico aparente de 0,31 se  
obtuvo mediante tratamiento por el calor del polímero obtenido en  
el ejemplo 4, que tiene un peso específico aparente de 0,19, du-  
rante 5 minutos con vapor a 110°C. 30 partes de este polímero se  
incorporaron en 70 partes de ciclohexanona que contenía 0,3 partes  
de un estabilizador a 0°C. Dicha temperatura se mantuvo durante  
60 minutos hasta que se alcanzó el estado de equilibrio de la vis-



cosidad y se obtuvo una suspensión estable que tenía una viscosidad de 11 stokes.

En los siguientes ejemplos 11 a 14 se dan recetas para obtener una suspensión estable mediante la adición de los disolventes en el momento de la polimerización. Estas suspensiones son apropiadas para el hilado en húmedo así como para el hilado en seco, produciendo fibras de propiedades térmicas mejoradas.

Ejemplo 11

250 partes de cloruro de vinilo monómero se añadieron a 250 partes de metanol que contenía 20% en peso de tetrahidrofurano a -20°C en atmósfera de nitrógeno. Entonces, inmediatamente después de la adición de cuatro partes de trietil-boro con agitación, se inició la reacción de polimerización. Después de que se continuó la reacción durante 4 horas, la polimerización se terminó por adición de una mezcla de amoniaco líquido y metanol. El polímero resultante se separó, se lavó con solución de metanol, que contenía el 20% en peso de tetrahidrofurano, y se secó a 80°C. Se obtuvo un polímero blanco pulverulento que tenía un peso específico aparente de 0,32 y un grado medio de polimerización de 1190, con un rendimiento del 28%.

Este polímero se lavó de nuevo a fondo con metanol y se determinó el espectro de absorción en el infrarrojo, siendo el valor de su D/D 1,173.

Mezclando este polímero con un disolvente mixto de acuerdo con la receta siguiente, se obtuvo una suspensión estable.

Polímero	26 partes
Metil-isobutil cetona	33 "
Benceno	41 "
Estabilizador	0,3 "
Tiempo necesario para que se	



alcance el equilibrio de la  
 viscosidad **256954** 40 minutos  
 Viscosidad en el momento del  
 equilibrio 60 stokes  
 Temperatura 02C

5

Ejemplo 12

Un autoclave provisto de agitador se cargó con 400 partes de tetrahidrofurano acuoso al 20%, 20 partes de solución acuosa de laurilsulfato sódico al 10% y 4,0 partes de tri-n-butil-boro, que se mezclaron conjuntamente. Se añadieron bajo presión 120 partes de cloruro de vinilo y se hicieron reaccionar a 52C durante 8 horas, con agitación. El polímero resultante se separó, se lavó con solución acuosa de tetrahidrofurano al 20% y se secó a 952C. El polímero así obtenido tenía un peso específico aparente de 0,38, un grado medio de polimerización de 1320 y un valor D/D de 1,108, con un 48% de rendimiento.

10

15

0,14 partes de este polímero se mezclaron con 0,14 partes de un polímero que tenía un peso específico aparente de 0,57, obtenido mediante tratamiento por el calor del primer polímero durante 20 minutos con vapor a presión a 1102C y se obtuvo un polímero mezclado de un peso específico aparente 0,47.

20

Este polímero formó una suspensión pastosa estable mediante la receta siguiente:

25

Metil-cetona	36 partes
Tolueno	36 "
Tiempo necesario hasta que se alcanza el estado de equilibrio	35 minutos
Viscosidad en el momento de equilibrio	51 stokes

30



Temperatura

256954<sup>00C</sup>

Ejemplo 13

5 A la mezcla de 100 partes de cloruro de vinilo y 10 partes de ciclohexanona, se le añadieron 0,3 partes de tri-n-butil-boro en corriente de nitrógeno a -30°C y la polimerización resultante se prosiguió durante 5 horas con agitación. El polímero así obtenido se dividió en dos partes y se calentaron a 80°C y 100°C, respectivamente, produciendo cada una de ellas polímeros ligeramente amarillentos de un grado medio de polimerización de 1650.

10 El peso específico aparente del primero fué 0,49 y el del último con una temperatura superior de calefacción, 0,56.

A partir de estos polímeros, se obtuvo una suspensión estable mediante la receta siguiente:

15	Polímero de un peso específico aparente 0,49	16 partes
	Polímero de un peso específico aparente 0,56	16 "
	(El polímero mezclado tenía un peso específico aparente de 0,52)	
20	Ciclohexanona	34 "
	Tolueno	34 "
	Estabilizador	0,35 "
25	Tiempo necesario hasta alcanzar el equilibrio de la viscosidad	50 minutos
	Viscosidad en el momento de equilibrio	9 stokes
	Temperatura	00C

30

Ejemplo 14



13954

A la mezcla de 150 partes de cloruro de vinilo y 5 partes de tetrahidrofurano se le añadieron 1,2 partes de trietil-boro en atmósfera de nitrógeno a -20°C y se hizo reaccionar con él con agitación continua durante 6 horas. Después de que terminó la reacción de polimerización, se recuperó el monómero vaporizado mediante la adición de una solución mixta formada por 5 partes de tetrahidrofurano y 2,5 partes de amoniaco concentrado. El polímero se secó, a continuación, en el recipiente de polimerización calentando dicho recipiente a 85°C y haciendo pasar aire seco a través del mismo. Se obtuvo un polímero que tenía un valor D/D de 1,187, un peso específico aparente de 0,47 y un grado medio de polimerización de 1050, con un rendimiento del 24%.

A partir de este polímero, se formó una suspensión estable mediante la receta siguiente:

15	Polímero con un peso específico aparente de 0,47	15 partes
	Un polímero que tenía un peso específico aparente de 0,32	15 partes
	(El polímero mezclado tenía un peso específico aparente de 0,39)	
20	Acetona	31,5 partes
	Tolueno	38,5 partes
	Estabilizador	0,3 partes
25	Tiempo necesario hasta que se alcanzó el equilibrio de la viscosidad	40 minutos
	Viscosidad en el momento del equilibrio	115 stokes
30	Temperatura	+ 5°C



256954

Ejemplo 15

18 partes del polímero del ejemplo 14 que tenía un peso es-  
pecífico aparente de 0,47, se mezclaron con 12 partes del políme-  
ro del ejemplo 3 que tenía un peso específico aparente de 0,30,  
5 y se obtuvo un polímero mezclado de un peso específico aparente  
de 0,38.

Este polímero se incorporó en un disolvente mezclado forma-  
do por 28 partes de metil-etil cetona que contenían 0,3 partes de  
un estabilizador y 42 partes de acetato de etilo a 0°C. Cuando se  
10 mantuvo esta temperatura durante 30 minutos, se alcanzó el estado  
de equilibrio de la viscosidad, y se obtuvo una suspensión pasto-  
sa estable que tenía una viscosidad de 40 stokes.

Ejemplo 16

9 partes del polímero del ejemplo 11 que tenía un peso espe-  
cífico aparente de 0,32, se mezclaron con 18 partes del polímero  
15 del ejemplo 3 que tenía un peso específico aparente de 0,42.

Este polímero se incorporó en un disolvente mixto formado  
por 33 partes de acetona que contenía 0,15 partes de un estabili-  
zador y 40 partes de benceno de 0°C. Esta temperatura se mantuvo  
20 durante 55 minutos hasta que se alcanzó el estado de equilibrio de  
la viscosidad, y se obtuvo una suspensión estable que tenía una  
viscosidad de 55 stokes.

Ejemplo 17

Una parte de monómero de cloruro de vinilo y 0,05 partes de  
25 monómero de acrilamida se disolvieron en 3 partes de metanol a  
0°C. Después de añadir 0,02 partes de peróxido de benzoilo, la  
solución se polimerizó por irradiación con luz ultravioleta median-  
te una lámpara de mercurio a presión elevada durante 16 horas. Se  
obtuvo un polímero que tenía un grado medio de polimerización de  
30 1500, un peso específico aparente de 0,15 y un valor D/D de 1,114,

con un 28% de rendimiento.

256954



A una parte de este polímero se le añadieron 0,01 partes de un estabilizador y 0,5 partes de solución de tetrahidrofurano acuoso al 20%, se mezcló bien, se dejó en reposo durante 30 minutos, se trató por el calor durante 20 minutos con vapor a 110°C y después de ello se secó a 50°C. Se obtuvo un polímero que tenía un peso específico aparente de 0,48,

Se formó una suspensión estable de este polímero mediante la receta siguiente:

10	Polímero de peso específico aparente 0,15	11,2 partes
	Polímero de peso específico aparente 0,48	16,8 "
	(El polímero mezclado tenía un peso específico aparente de 0,34)	
	Metil-etil cetona	36 partes
	Cloruro de etileno	36 "
	Estabilizador	0,2 "
20	Tiempo necesario hasta que se alcanzó el estado de equilibrio de la viscosidad	35 minutos
	Viscosidad en el momento del equilibrio	57 stokes
25	Temperatura	-2°C

La suspensión así obtenida se hiló de una manera análoga al ejemplo 3 y el hilo filamentososo resultante se estiró 4 veces su longitud en una placa caliente, después de lo cual, se fijó por el calor en aire caliente a 140°C durante 2 minutos con una contracción térmica del 5%. Las propiedades de la fibra, así

256954



tratada, fueron las siguientes:

	Tenacidad	2,62 g/den.
	Extensibilidad	21,6%
	Densidad	( $d_4^{20}$ ) 1,401 g/cm <sup>3</sup>
5	Contracción en agua hir- viente	8,3%
	Temperatura a la que la contracción térmica con la carga de 0,01 g/d re-	
10	sulta del 10%	118°C

#### Ejemplo 18

A continuación se da un ejemplo de la obtención de una sus-  
pensión estable mezclando un polímero distinto del cloruro de po-  
livinilo.

15 Se obtuvo una suspensión estable de acuerdo con la receta  
siguiente:

	Polímero obtenido en el ejem- plo 3, que tiene un peso espe- cífico aparente de 0,30	15 partes
20	Polímero obtenido en el mismo ejemplo, que tiene un peso es- pecífico aparente de 0,49	15 "
	Poliacrilato de metilo ( $\bar{P}=5000$ )	3 "
	Estabilizador	0,2 "
25	Acetona	31,5 "
	Tolueno	38,5 "
	Tiempo necesario hasta que se alcanzó el estado de equili- brio de la viscosidad	45 minutos
30	Viscosidad en el momento del	

256954



equilibrio

133 stokes

Temperatura

+ 82C

La suspensión así obtenida se hiló de acuerdo con el método del ejemplo 3, y el hilo filamentososo resultante se estiró 6 veces su longitud original en agua hirviente, después de lo cual, se trató por el calor con vapor bajo presión a 130°C durante 6 minutos,

Las propiedades de esta fibra fueron las siguientes:

	Tenacidad	2,96 g/den.
10	Extensibilidad	21,5%
	Densidad	1,408 g/cm <sup>3</sup>
	Contracción en agua hirviente	9,3%
15	Temperatura a la que la contracción térmica con la carga de 0,01 g/den. resulta del 10%	116°C

Puesto que es evidente que pueden realizarse muchos cambios y modificaciones en los detalles anteriormente descritos sin salirse de la naturaleza y espíritu del invento, debe entenderse que el invento no se halla limitado excepto como se indica a continuación en las reivindicaciones adjuntas.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Japón, el 31 de Marzo de 1959, bajo el núm. 9895/59, el 22 de Abril de 1959, bajo el núm. 12,941/59, el 3 de Septiembre de 1959, bajo el núm. 27.976/59, el 3 de Septiembre de 1959, bajo el núm. 27.977/59, el 25 de Septiembre de 1959, bajo el núm. 30678/59 y el 29 de Octubre de 1959, bajo el núm. 34.154/59, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



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:

19.- Un método de producir fibras de cloruro de polivinilo, que comprende aumentar el peso específico aparente del material polimérico a 0,3 grs./cc-0,6 grs./cc., mezclar dicho polímero con un disolvente, hinchando con ello las partículas del polímero por el disolvente, para formar una mezcla hinchada que tiene fluidez con pequeño cambio en su viscosidad con el transcurso del tiempo, y luego expulsar la mezcla hinchada obtenida a través de una tobera de hilatura, inmediatamente después disolver por calentamiento, estando elegido el material polimérico de un grupo que consiste en un polímero de cloruro de vinilo con un valor  $D_{1426}/D_{1434}$ , es decir, la relación de la densidad óptica a 1426  $\text{cm}^{-1}$  a la densidad óptica a 1434  $\text{cm}^{-1}$  de absorción infrarroja del polímero, de 1,08 a 1,27, y un grado de polimerización entre 500 y 2500, y que contiene 90 moles % del mismo de cloruro de vinilo, y un polímero mixto obtenido mezclando dicho polímero de cloruro de vinilo con otro polímero, teniendo cuidado de que el contenido en cloruro de vinilo del primer polímero en el polímero mixto no baje más allá de 90 moles%.

20.- Un método según el punto 19, en el cual dicho polímero de cloruro de vinilo con un valor  $D_{1426}/D_{1434}$ , es decir, la relación de la densidad óptica a 1426  $\text{cm}^{-1}$  a la densidad óptica a 1434  $\text{cm}^{-1}$  de absorción infrarroja del polímero, de 1,08 a 1,27 y un grado de polimerización de entre 500 y 2500 y que contiene más de 90 moles % de cloruro de vinilo, es un polímero de cloruro de vinilo que ha sido obtenido por polimerización a baja temperatura que va desde 10°C a -50°C.

256954



39.- Un método según el punto 19, en el cual dicho polí-  
mero de cloruro de vinilo con un valor D1426/D1434, es decir, la  
relación de la densidad óptica a  $1426\text{ cm}^{-1}$  a la densidad óptica  
a  $1434\text{ cm}^{-1}$  de absorción infrarroja del polímero, de 1,08 a 1,27,  
5 y un grado de polimerización de entre 500 a 2500 y que contiene  
más de 90 moles % de cloruro de vinilo, se calienta a una tempe-  
ratura en una gama que está por encima de la temperatura a la cual  
resulta activo el movimiento térmico de las moléculas, con lo cual  
ocurre estabilización de la fina estructura, pero por debajo de  
10 aproximadamente el punto por debajo del cual puede evitarse la de-  
coloración o descomposición térmica, aumentando con ello el peso  
específico aparente del polímero a 0,3 grs./cc - 0,6 grs./cc.

49.- Un método según el punto 19, en el cual el polímero  
de cloruro de vinilo con un valor D1426/D1434, es decir, la rela-  
15 ción de la densidad óptica a  $1426\text{ cm}^{-1}$  a la densidad óptica a  $1434$   
 $\text{cm}^{-1}$  de absorción infrarroja del polímero, de 1,08 a 1,27, y un  
grado de polimerización de entre 500 y 2500 y que contiene 90 mo-  
les % de cloruro de vinilo, se trata en una mezcla de un buen di-  
solvente y un no disolvente para el polímero, dejándose que absor-  
20 ba una pequeña cantidad de dicha mezcla, y luego se trata al calor  
a una temperatura en una gama que está por encima de la temperatu-  
ra a la cual resulta activo el movimiento térmico de las molécul-  
las, con lo cual ocurre estabilización de la estructura fina, pe-  
ro por debajo de aproximadamente el punto por bajo del cual puede  
25 evitarse la decoloración o la descomposición térmica, aumentando  
con ello el peso específico aparente del polímero a 0,3 grs./cc  
- 0,6 grs./cc.

59.- Un método según el punto 19, en el cual, durante la po-  
limerización del polímero de cloruro de vinilo que tiene un valor  
30 D1426/D1434, es decir, la relación de la densidad óptica a  $1426\text{ cm}^{-1}$

256954



a la densidad óptica a  $1434 \text{ cm}^{-1}$  de absorción infrarroja del polímero, de 1,08 a 1,27 y un grado de polimerización entre 500 y 2500 y que contiene más de 90 moles % de cloruro de vinilo, se añade una pequeña cantidad de disolvente al sistema de polimerización de antemano, haciendo con ello que el polímero producido absorba la pequeña cantidad del disolvente antes de la separación del polímero, y luego el polímero es tratado al calor a una temperatura en la gama que está por encima de la temperatura a la cual el movimiento térmico de las moléculas resulta activo, con lo cual ocurre estabilización de la estructura fina, pero por debajo de aproximadamente el punto por debajo del cual puede evitarse la decoloración o la descomposición térmica, incrementando de este modo el peso específico aparente del polímero a 0,3 grs./cc - 0,6 grs./cc.

6º.- Un método según el punto 1º, en el cual se mezclan más de dos tipos de polímeros de cloruro de vinilo, cada uno con un valor D1426/D1434, es decir, la relación de la densidad óptica a  $1426 \text{ cm}^{-1}$  a la densidad óptica a  $1434 \text{ cm}^{-1}$  de absorción infrarroja del polímero, de 1,08 a 1,27 y un grado de polimerización de entre 500 y 2500 y conteniendo más de 90 moles % de cloruro de vinilo, de manera que el peso específico aparente del polímero mixto resultante resulta de 0,3 grs./cc a 0,6 grs./cc.

7º.- Un método según el punto 6º, en el cual a al menos uno de los polímeros se le ha dado el peso específico aparente incrementado por cualquiera de los métodos descritos en los puntos 3º, 4º y 5º.

8º.- Un método según el punto 1º, en el cual con el polímero de cloruro de vinilo que tiene un valor D1426/D1434, es decir, la relación de la densidad óptica a  $1426 \text{ cm}^{-1}$  con la densidad óptica a  $1434 \text{ cm}^{-1}$  de absorción infrarroja del polímero, de 1,08 a

256954

17 M



1,27 y un grado de polimerización entre 500 y 2500 y que contiene más de 90 moles % de cloruro de vinilo, se mezcla otro polímero, cuidando de que el contenido de cloruro de vinilo del primer polímero en el polímero mezclado resultante no baje más allá de 90 moles %, de manera que el peso específico aparente del polímero mixto resulte ser de 0,3 grs./cc a 0,6 grs./cc.

9º.- Un método según el punto 1º, en el cual el polímero mezclado obtenido mezclando el polímero que tiene un valor  $D_{1426}/D_{1434}$ , es decir, la relación de la densidad óptica a 1426  $\text{cm}^{-1}$  con la densidad óptica a 1434  $\text{cm}^{-1}$  de absorción infrarroja del polímero, de 1,08 a 1,27 y un grado de polimerización entre 500 a 2500 y que contiene más de 90 moles % de cloruro de vinilo y otro polímero, cuidando de que el contenido en cloruro de vinilo del primer polímero en el polímero resultante no baje más allá de 90 moles %, se somete a cualquiera de los tratamientos descritos en los puntos 3º, 4º, 5º y 6º, comunicando con ello un peso específico aparente de 0,3 grs./cc a 0,6 grs./cc.

10º.- Un método según el punto 1º, en el cual se forma una mezcla hinchada que tiene una viscosidad que oscila desde 5 a 200 stokes.

11º.- Un método según el punto 1º, en el cual se forma una mezcla hinchada que tiene una viscosidad que oscila particularmente de 20 a 80 stokes.

12º.- Un método según el punto 1º, en el cual el polímero se mezcla con el disolvente a una relación que dé a la solución resultante una concentración de 20% en peso a 40% en peso del polímero.

13º.- Un método según el punto 1º, en el cual el polímero se mezcla con el disolvente en una proporción que dé a la solución resultante una concentración de 20% en peso a 40% en peso

256954



del polímero, de manera que las partículas del polímero se hinchen para formar una mezcla hinchada estable que tiene una viscosidad que oscila de 50 a 200 stokes, más preferiblemente de 20 a 80 stokes, con pequeño cambio en su velocidad con el transcurso del tiempo.

5

14º.- Un método según el punto 1º, en el cual se usa como disolvente una cetona con 3 a 8 átomos de carbono.

15º.- Un método según el punto 1º, en el cual una solución mixta obtenida mezclando 95 a 20% en peso de una cetona con 3 a 8 átomos de carbono y 5 a 80% en peso de un compuesto elegido del grupo consistente en hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos clorados, éteres de glicol etilénico y ésteres de alcoholes alifáticos se usa como disolvente.

10

16º.- Un método según el punto 1º, en el cual una parte en peso de un polímero de cloruro de vinilo cuyo peso específico aparente se ajusta a 0,3 grs./cc - 0,6 grs./cc o un polímero mixto cuyo peso específico aparente está ajustado a 0,3 grs./cc - 0,6 grs./cc se mezcla con 1,5 a 4 partes en peso del disolvente mixto obtenido mezclando 95 a 20% en peso de una cetona con 3 a 8 átomos de carbono con 5 a 80% en peso de un compuesto elegido del grupo consistente en hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos clorados, éteres de glicol etilénico y ésteres de alcoholes alifáticos, de manera que las partículas de polímero se hinchen por el disolvente formando una mezcla hinchada que tiene una viscosidad que oscila desde 5 a 200 stokes, más preferiblemente de 20 a 80 stokes, con pequeño cambio en su viscosidad en el transcurso del tiempo.

15

20

25

17º.- Un método según el punto 16º, en el cual dicha cetona es acetona o metiletilcetona y el otro compuesto a mezclar con ella se elige de un grupo consistente en benceno, tolueno y xileno.

30

18º.- Un método según el punto 1º, en el cual la mezcla hin

256954



chada formada se transfiere y/o se filtra primero y luego se disuelve por calentamiento.

19º.- Un método según el punto 1º, en el cual la hilatura se realiza por hilatura en seco o por hilatura en húmedo.

5           20º.- Un método de producir fibras de cloruro de polivinilo mejoradas en sus propiedades mecánicas y en su estabilidad al calor, que comprende aumentar el peso específico aparente del material polímero a 0,3 grs./cc - 0,6 grs./cc, estando dicho material polímero elegido de un grupo consistente en un polímero de  
10 cloruro de vinilo que tiene un valor D1426/D1434, es decir, la relación de la densidad óptica a  $1426 \text{ cm}^{-1}$  a la densidad óptica a  $1434 \text{ cm}^{-1}$  de absorción infrarroja del polímero, de 1,08 a 1,27, y un grado de polimerización de entre 500 y 2500, y que contiene  
15 90 moles % de cloruro de vinilo, y un polímero mixto obtenido mezclando dicho polímero de cloruro de vinilo con otro polímero, cuidando de que el contenido en cloruro de vinilo del primer polímero en el polímero mixto no baje más allá de 90 moles %, mezclar dicho polímero con un disolvente, hinchando con ello las partículas del polímero por el disolvente, para formar una mezcla hinchada que tiene fluidez con pequeño cambio en su viscosidad en el  
20 transcurso del tiempo, transferir y filtrar dicha mezcla hinchada, si se requiere, disolver dicha mezcla por calentamiento, inmediatamente a continuación hilar la mezcla fundida por hilatura en seco o hilatura en húmedo, y estirar el hilo filamentososo obtenido por  
25 debajo de la temperatura de 95 a 115°C, en la medida en que la relación total de extensión, que es el producto de la relación de estiraje en la hilatura y la relación de estiraje en el estirado en caliente, está dentro de la gama de 2 a 10.

30           21º.- Un método de producir fibras de cloruro de polivinilo mejoradas en sus propiedades mecánicas y en su estabilidad al calor,

256954



que comprende aumentar el peso específico aparente del material po-  
límico a 0,3 grs./cc - 0,6 grs./cc, eligiéndose dicho material po-  
límico de un grupo consistente en un polímico de cloruro de vinilo  
con un valor D1426/D1434, esto es, la relación de la densidad ópti-  
ca a 1426 cm<sup>-1</sup> a la densidad óptica a 1434 cm<sup>-1</sup> de absorción infra-  
roja del polímico, de 1,08 a 1,27 y un grado de polimerización en-  
tre 500 y 2500 y que contiene 90 moles % de cloruro de vinilo y un  
polímico mixto obtenido mezclando dicho polímico de cloruro de vini-  
lo con otro polímico cuidando de que el contenido en cloruro de vi-  
nilo del primer polímico en el polímico mixto no baje más allá de  
90 moles %, mezclar dicho polímico con un disolvente, hinchando con  
ello las partículas del polímico por el disolvente para formar una  
mezcla hinchada que tiene fluidez con pequeño cambio en su viscosi-  
dad en el transcurso del tiempo, transferir y filtrar dicha mezcla  
hinchada si se requiere, disolver dicha mezcla por calentamiento, in-  
mediatamente a continuación hilar la mezcla fundida por hilatura en  
seco o en húmedo, estirar el hilo filamentososo obtenido a la tempera-  
tura de 95 a 115°C, en la medida en que la relación de extensión to-  
tal, que es el producto de la relación de estiraje en la hilatura  
y la relación de estiraje en el estirado en caliente del hilo, es-  
tá dentro de los márgenes de 2 a 10 y luego tratar en caliente el  
hilo estirado a 70-170°C durante un tiempo suficiente para hacer que  
la cantidad residual del disolvente sea menor de 0,5% en peso.

229.- Un método de producir fibras de cloruro de polivinilo.  
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, repre-

256954



sentado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de sesenta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 17 MAR. 1960

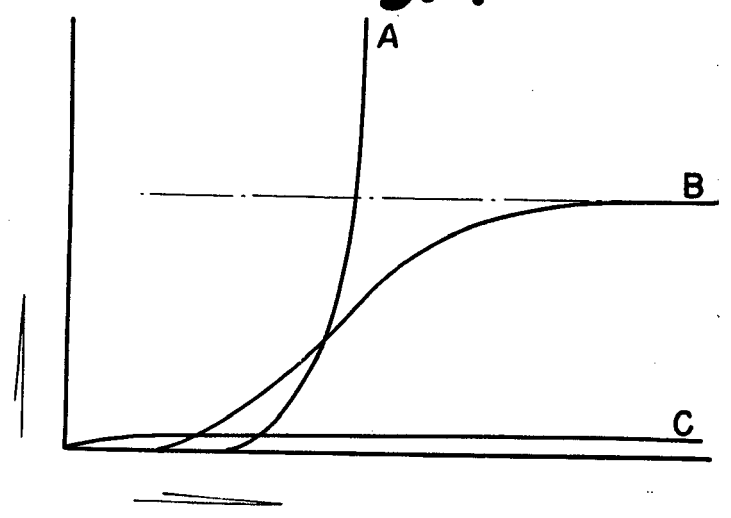
P.A.

*Carla*  
Alcaldesa de Madrid  
por su poder

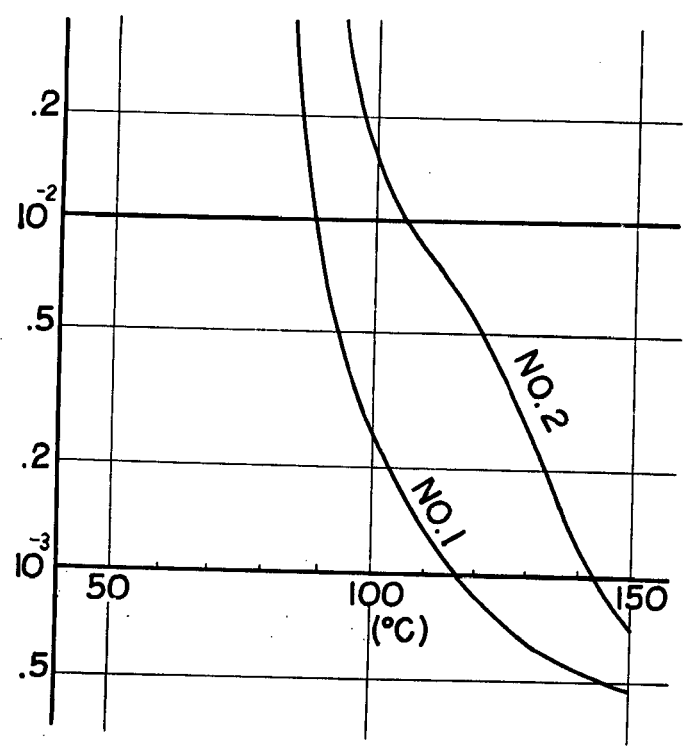
*EPG.*  
*hs*



**Fig. 1** 256954



**Fig. 2**



*Handwritten signature*