



286811

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

por "METODO PARA MANUFACTURAR FIBRAS TEXTILES SINTETICAS",
a favor de la firma italiana ACSA APPLICAZIONI CHIMICHE,
S.p.A., domiciliada en MILAN (Italia), corso Europa,
nº 20.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere al arte de elaborar polímeros de cloruro de vinilo para obtener fibras comercialmente valiosas, apropiadas para la industria textil, y otros usos que requieren filamentos o hilos que exhiben

5. una tenacidad altamente satisfactoria en alargamiento a la rotura, comprendiendo dentro de límites razonables, una resistencia excelente a la contracción por calor, baja fragilidad, una resistencia elevada a la abrasión, insensi-



286811

bilidad sustancial al agua hirviente y disolventes de la clase usada, en el lavado en seco de los géneros textiles, buenas condiciones de tinción, resistencia a la propagación de las llamas, etc.

5. Las fibras obtenidas a partir de cloruro de polivinilo convencional, por ejemplo cloruro de polivinilo obtenido por polimerización de una suspensión o emulsión en presencia de catalizadores del tipo peróxido o redox, a temperaturas que se extienden desde 15° a 80° C) están muy lejos de satisfacer los requerimientos anteriores.

10. Con el punto de vista anterior, se han descubierto nuevos y valiosos polímeros de cloruro de vinilo mediante una técnica relativamente reciente, abundantemente descrita en la literatura pertinente y basados sobre una polimerización a temperaturas inferiores a -10° C., por debajo de -60° C y aun más profundas, en presencia de catalizadores efectivos, apropiados a tales temperaturas inferiores.

15. Estos polímeros de cloruro de vinilo, nuevos se han señalado como preminentemente sindiotácticos en estructura (por ejemplo J. Polymer Science 39, 1959 páginas 321-325); tales polímeros se han explicado asimismo como poseyendo un grado muy bajo de desviación lateral comparados con el cloruro de polivinilo convencional (por ejemplo Chem. & Ind. 1958, página III4). Uno de los factores a distinguir de los nuevos polímeros es la proporción de sus bandas de absorción infrarrojas D 635

286811



- y D 693 (ver J.A.C.S. 82, 1960, página 749). La determinación de la citada proporción se realiza por medio de espectrofotómetros de un destello doble, tal como Perkin-Elmer Mod. 21, con ópticas de bromuro potásico.
5. La prueba consiste en una película de polímero de 20-30 micras de espesor, adecuada para el análisis infrarrojo. La prueba se obtiene al disolver el polímero en ciclohexanona mientras se mantiene el último a unos 120°C durante 15 minutos para obtener una solución de una concentración de polímero de 0,8-1% por peso, rápidamente se enfría la solución a unos 50°C., derramando la solución fría sobre una lámina plana de cristal y secando a unos 50°C. en vacío (10 mm de columna de mercurio, El cloruro de polivinilo convencional exhibe una
 10. proporción de absorción de 1,4-1,6 aproximadamente desde D 635 a D 693; mientras que los nuevos polímeros exhiben una relación de absorción desde D 635 a D 693 de 1,8 como mínimo (y aún 3,0). Todo lo cual puede ser la verdadera significación de esta proporción de absorción
 15. medida en banda infrarroja, llamándose la última de aquí en adelante "grado de sindiotacticidad" (DS) de acuerdo a las interpretaciones más ampliamente aceptadas. Por consiguiente, los cloruros de polivinilo que muestran un valor DS de 1,8 como mínimo se llamarán de aquí en adelante "DS superiores". Diferentes métodos y catalizadores para la obtención de los cloruros de polivinilo DS superiores anteriormente mencionados se describen en
 20. la literatura.
 - 25.



286811

- La temperatura de transición de segundo orden (T_g) de un cloruro de polivinilo DS superior excede generalmente 90° - 100° C; los valores T_g de unos 110° C y aún más elevados son frecuentes. Considerando que el valor de T_g de un cloruro de polivinilo convencional es de unos 78° C (J. of Polymer Science, Vol. 56, 1962, páginas 225-231). Aún más interesante es la circunstancia que, mientras el cloruro de polivinilo convencional se deforma permanentemente de modo fácil a temperaturas que exceden su valor T_g , bajo cargas ya extremadamente bajas, el cloruro de polivinilo DS superior mantienen una resistencia mecánica considerable a temperaturas que exceden su valor T_g . Sin embargo, el cloruro de polivinilo DS superior se disuelve solo en algunos de los disolventes del cloruro de polivinilo convencional así, por ejemplo se disuelve mediante ciclohexanona, dimetilformamida y dimetilacetamida a temperaturas no más bajas de 100° C, y no se disuelve mediante mezclas de acetona y sulfuro de carbono, tetrahidrofurano, dioxano, incluso al trabajar a las temperaturas de ebullición de los últimos disolventes.
- 5. de un cloruro de polivinilo convencional es de unos 78° C (J. of Polymer Science, Vol. 56, 1962, páginas 225-231).
 - 10. Aún más interesante es la circunstancia que, mientras el cloruro de polivinilo convencional se deforma permanentemente de modo fácil a temperaturas que exceden su valor T_g , bajo cargas ya extremadamente bajas, el cloruro de polivinilo DS superior mantienen una resistencia mecánica considerable a temperaturas que exceden su valor T_g . Sin embargo, el cloruro de polivinilo DS superior se disuelve solo en algunos de los disolventes del cloruro de polivinilo convencional así, por ejemplo se disuelve mediante ciclohexanona, dimetilformamida y dimetilacetamida a temperaturas no más bajas de 100° C, y no se disuelve mediante mezclas de acetona y sulfuro de carbono, tetrahidrofurano, dioxano, incluso al trabajar a las temperaturas de ebullición de los últimos disolventes.
 - 15. Aún más interesante es la circunstancia que, mientras el cloruro de polivinilo convencional se deforma permanentemente de modo fácil a temperaturas que exceden su valor T_g , bajo cargas ya extremadamente bajas, el cloruro de polivinilo DS superior mantienen una resistencia mecánica considerable a temperaturas que exceden su valor T_g . Sin embargo, el cloruro de polivinilo DS superior se disuelve solo en algunos de los disolventes del cloruro de polivinilo convencional así, por ejemplo se disuelve mediante ciclohexanona, dimetilformamida y dimetilacetamida a temperaturas no más bajas de 100° C, y no se disuelve mediante mezclas de acetona y sulfuro de carbono, tetrahidrofurano, dioxano, incluso al trabajar a las temperaturas de ebullición de los últimos disolventes.
 - 20. Aún más interesante es la circunstancia que, mientras el cloruro de polivinilo convencional se deforma permanentemente de modo fácil a temperaturas que exceden su valor T_g , bajo cargas ya extremadamente bajas, el cloruro de polivinilo DS superior mantienen una resistencia mecánica considerable a temperaturas que exceden su valor T_g . Sin embargo, el cloruro de polivinilo DS superior se disuelve solo en algunos de los disolventes del cloruro de polivinilo convencional así, por ejemplo se disuelve mediante ciclohexanona, dimetilformamida y dimetilacetamida a temperaturas no más bajas de 100° C, y no se disuelve mediante mezclas de acetona y sulfuro de carbono, tetrahidrofurano, dioxano, incluso al trabajar a las temperaturas de ebullición de los últimos disolventes.

- Se conocen diversas indicaciones para proceder a la disolución del cloruro de polivinilo DS superior en un disolvente apropiado, hilando en seco o en húmedo el fluido de hilado resultante para obtener filamentos crudos, luego se estiran y estabilizan por calor los filamentos con vistas a obtener un producto de posible valor comercial capaz de cumplir algunos de los requerimientos señalados más arriba. La experiencia ha demostrado que el pro-
- 25. Se conocen diversas indicaciones para proceder a la disolución del cloruro de polivinilo DS superior en un disolvente apropiado, hilando en seco o en húmedo el fluido de hilado resultante para obtener filamentos crudos, luego se estiran y estabilizan por calor los filamentos con vistas a obtener un producto de posible valor comercial capaz de cumplir algunos de los requerimientos señalados más arriba. La experiencia ha demostrado que el pro-

28681



1963

cedimiento de cloruro de polivinilo DS superior para obtener fibras textiles satisfactorias es un problema inesperadamente difícil.

5. Esta invención provee un método extraordinariamente eficiente, y comercialmente evaluable del procedimiento de cloruro de polivinilo superior para fibras consistente en líneas generales en disolver el citado cloruro de polivinilo en un disolvente con lo cual se provee una masa hilable, luego en obtener filamentos a partir de la masa hilable, y en estirar y tratar por calor los citados filamentos. El método implica a la vez ciertos pasos específicos nuevos y condiciones de paso específicas, así como una concatenación (dependencia mutua) de los citados pasos y condiciones. Un primer resultado de tales pasos específicos, y condiciones y su dependencia mutua es que
10. la ciclohexanona sola a diferencia de la dimetilformamida, dimetilacetamida, y otros disolventes diferentes para el cloruro de polivinilo DS superior) es adecuada como un disolvente para formar la masa hilable. Así el método actual se
15. caracteriza en esencia porque:
20. a) la masa hilable se constituye al disolver en ciclohexanona y a temperaturas entre 110°C y unos 156°C , un cloruro de polivinilo DS superior de un peso molecular medio entre 50.000 y 120.000 en un valor que provee una
25. masa exenta de gel, que contienen entre el 15% y el 20% en peso del polímero citado;
- b) la masa exenta de gel, es hilada en húmedo



230811

15 AB

al suministrarla a través de una hilera a una temperatura por encima de la temperatura de gelación de la masa;

5. c) los filamentos obtenidos se estiran en un valor de estiraje de 7 como mínimo (por ejemplo de 7 veces como mínimo su longitud original) y una temperatura entre la temperatura ambiente y 100° C;

10. d) el tratamiento térmico comprende acondicionar los filamentos estirados a una temperatura entre 180° y 220° C dentro de un periodo entre 0.1 y 10 segundos al propio tiempo que se mantiene el valor del estiraje, y luego el relajar los filamentos acondicionados a una temperatura entre 100° y 120° C dentro de un periodo entre 1 y 60 minutos.

15. El término "cloruro de polivinilo DS superior" como aquí se emplea abarca, naturalmente los dos homopolímeros de cloruro de vinilo así como copolímeros de este último con otros monómeros apropiados y mezclas de cloruro de polivinilo DS superior con otros polímeros adecuados, de forma prevista para que la cantidad
20. en peso del cloruro de vinilo en tales copolímeros y mezclas no es inferior del 85% en peso.

25. Son particularmente apropiados bajo este aspecto, por ejemplo, copolímeros de cloruro de vinilo que contienen menos del 15% de monómeros del tipo vinilo, tales como acetato de vinilo, acrilato de metilo, o cloruro de vinilideno preparados por la técnica antes mencionada

286811



de polimerización a baja temperatura, y temperatura inferiores a -10°C (de preferencia entre -20° y -60°C).

- La presencia de pequeñas cantidades de monómeros del tipo citado de vinilo mejora la tinción de las fibras
5. obtenidas con colorantes dispersos. En forma similar, los monómeros ácidos, tales como ácido cinámico, ácido itáconico, ácido acrílico, éter p-sulfoxi-fenil-vinil-sódico y otros monómeros carboxílicos o sulfónicos, pueden introducirse en una proporción hasta un 2% en
10. peso, para conferir al copolímero resultante receptividad con respecto a los colorantes básicos.

- La receptividad con respecto a los colores ácidos, se confiere al mezclar un cloruro de polivinilo DS superior con polímeros o copolímeros solubles en ciclohexano-
15. na, que contienen grupos básicos en su estructura molecular, estando prevista la cantidad de tales polímeros o copolímeros por debajo del 15% en peso; unos copolímeros de acrilonitrilo y 2-metil-5-vinil-piridina 50/50, por ejemplo, es apropiada a tal fin.

20. Con referencia al peso molecular medio (M) de los polímeros de cloruro de vinilo DS superiores aquí estudiados se ha observado que es necesario un mínimo (M) de 50.000 para un buen procedimiento polímero y buenas propiedades de fibras, hallándose la relación óptima entre 60.000 y 85.000.
25. El peso molecular no determina sobre la base de la viscosidad intrínseca, valor (η) de acuerdo con la acuación de Danusso Moraglio (Chim. e Ind., vol. 36, 1954, página 883):



286811

$$(\eta) \equiv 2,4 \times 10^{-4} \times M^{0,77}$$

- en donde M se halla para el peso molecular medio, expresándose (η) en dl/g. La viscosidad intrínseca se determina a 25° C por medio de un viscosímetro de Ostwald; la solución de cloruro de polivinilo DS superior se forma al disolver este en ciclohexanona a 156° C y al enfriar rápidamente la solución por debajo de 25° C.
- 5.
10. Los pesos moleculares indicados anteriormente de 60.000 a 85.000 corresponden a valores (η) de aproximadamente 1,3 y 1,6 respectivamente; un peso molecular de 50.000 corresponde a un valor (η) de 1,0 dl/g aproximadamente.
15. Los cloruros de polivinilo que son más adecuados para los propósitos de esta invención, son los que se obtienen entre -20° C y -45° C, que presentan un valor DS de 1,8 como mínimo (de preferencia entre 2,0 y 2,5), determinado de acuerdo con Burleigh (J.A.C.S., 82 1960, página 749).
20. Esta invención, provee, asimismo, fibras textiles nuevas, que consisten en el 85% en peso por lo menos, de cloruro de polivinilo DS superior de un peso molecular medio entre 50.000 y 120.000, presentando las fibras citadas las propiedades de:
25. a) tenacidad de 2,5 g/den, como mínimo;
b) alargamiento a la rotura entre el 25% y 60%;



286811

- c) contracción en agua hirviente, menor al 2%
- d) contracción en tricloroetileno a 40°C, menor al 2%;
- 5. e) resistencia a la flexión-abrasión, que excede los 600 ciclos,

tal como se explicará mejor más adelante.

- Bajo este aspecto, aun cuando los detalles de esta invención se discutirán más adelante, se dirige la atención a la Tabla I indicada a continuación, que da una idea más amplia de las posibilidades suministradas por la invención; los valores tabulados se refieren a fibras sencillas obtenidas a partir de homopolímeros de cloruro de vinilo, cuyas temperaturas de polimerización, valores DS y valores de viscosidad intrínseca se indican en las
- 10. columnas II; III y IV de la tabla. Los ensayos se efectúan sobre muestras previamente inmersas en agua hirviente durante 30 minutos, excepto para las muestras de las clases A y B que fueron ensayadas ambas antes (muestras A₁⁺, B₁⁺, B₂⁺, B₃⁺) y después (muestras A₁, B₁, B₂, B₃) del tratamiento con agua hirviente. Las muestras de las clases C, D y E, obtenidas de acuerdo con esta invención, no muestran diferencias importantes, en sus valores tabulados cuando fueron ensayadas antes del tratamiento con
 - 15. agua hirviente. Se empleó un dinamómetro de Instron; longitud de la muestra = 2cm; proporción de alargamiento = 100% por minuto.
 - 20.
 - 25.

286811

5 ABR



5. El símbolo BWS, se halla para la contracción en agua hirviendo. El valor de la contracción se determina como un tanto por ciento de variación en la longitud de un hilo continuo de cloruro de polivinilo en forma de madeja, cuando se inmerge en agua hirviendo durante 5 minutos.

10. El símbolo S130, se halla para la contracción en aire a 130° C. El valor de contracción se determinar como tanto por ciento de variación en longitud de un filamento de cloruro de polivinilo durante 1 minuto de contacto con una placa calentada a 130° C.

El símbolo SI50 se halla para la contracción en aire a 150°; en el ensayo se realiza como en S130.

15. El símbolo St40, se halla para la contracción en tricloroetileno a 40° C; El ensayo se realiza al sumergir una madeja de hilo de cloruro de polivinilo dentro de tricloroetileno, a 40° C durante 20 minutos, y al determinar el tanto por ciento de variación en longitud del hilo.

20. El símbolo St80, se halla para la contracción en tricloroetileno a 80° C; el ensayo, se realiza como en St40.

286811



En los dibujos que se acompañan:

La figura 1, muestra esquemáticamente un aparato para llevar a cabo una realización preferida del método de acuerdo con esta invención.

5. La figura 2, es una representación esquemática de un aparato empleado para el ensayo de flexión-abrasión, los resultados del cual se indican más adelante.

La figura 3 es un diagrama de miscibilidad de una mezcla ternaria de ciclohexanona, agua y alcohol etílico.

10. Una de las características más importantes de esta invención reside en el hecho de que el fluido a hilar contendrá entre el 15 y el 20% en peso de un cloruro de polivinilo DS superior (llamado de aquí en adelante por brevedad como PVC DS superior) que presenta en peso molecular y viscosidad intrínseca manifestados más arriba.

15. Se puede preparar en ciclohexanona a temperaturas de ebullición (156° C) de la última, fluidos de concentración más elevada; sin embargo, tales fluidos están sujetos fácilmente a la formación de gel ya sobre disminuciones imperceptibles en temperatura, de forma que es prácticamente imposible un control efectivo de su condición exenta de gel. Por otra parte los fluidos que contienen menos del 15% de PVC DS superior, son excesivamente fluidos a temperaturas relativamente altas y cambian a la condición gel dentro de un intervalo muy pequeño de temperatura (unos 2-3° C).

20. Los fluidos al 15-20%, como se han sugerido anteriormente, presentan una viscosidad excelente dentro de un intervalo de temperatura amplia, de forma que pueden for-



286811

T A B L A

I

Muestra.	Temperatura de polymerización	DS	(eta)	Tenacidad g/denier	Alargamiento a la rotura %	Módulo de elasticidad g/denier	BWS %	S. 130 %	S 150 %	St 40 %	St 80 %
A ₁ +	+ 50°C	1.5	1.2	1	160	18	2	50	-	50	75
A ₁	+ 50°C	1.5	1.2	2.6	27	33	50	>80	-	60	>80
B ₁ +	0°C	1.68	1	1.2	90	20	1	25	50	20	40
B ₁	0°C	1.68	1	2.5	22	35	25	40	63	27	55
B ₂ +	0°C	1.72	1.25	1.3	72	22	1	23	56	25	50
B ₂	0°C	1.72	1.25	2.65	26	33	23	41	60	28	53
B ₃ +	0°C	1.70	1.40	1.5	65	22	0.5	24	48	22	45
B ₃	0°C	1.70	1.40	2.7	28	35	22	39	58	25	54
C ₁	-20°C	1.98	0.8	1.9	25	25	0.5	8	11	1.5	25
C ₂	-20°C	1.95	1.5	3	40	30	0.5	6	9	0.5	23
D ₁	-30°C	2.12	0.8	2.0	30	25	0.5	7	10	2	16
D ₂	-30°C	2.15	1.35	3.1	35	33	0.5	5	9	0	15
E ₁	-40°C	2.35	0.9	2.1	29	26	0	5	9	1	10
E ₂	-40°C	2.40	1.4	3.5	35	35	0	4	8	0	10



280811

marse y conducirse fácilmente a la hilera sin requerir un control de temperatura extremadamente crítico.

La siguiente tabla II de una idea de las temperaturas de gel de soluciones PVC DS superiores en ciclohexanona:

5.

T A B L A 2

Temperatura de polimerización.	(eta)	Concentración %	Temperatura de gelatinización
-20°C	1.2	12	40°C ca.
-20°C	1.2	18	70°C ca.
-20°C	2.0	12	80°C ca.
-20°C	2.0	18	135°C ca.
-40°C	1.2	12	80°C ca.
-40°C	1.2	18	120°C ca.
-40°C	2.0	12	100°C ca.
-40°C	2.0	18	150°C ca.



286811

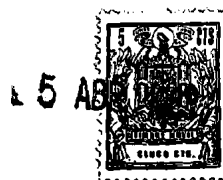
La influencia de la concentración de fluido sobre las propiedades de la fibra quedará evidente en la siguiente tabla III, en la que los fluidos se refieren a concentraciones del 12% y 18%, preparadas ambas con PVC DS superior, obtenido a -40°C , que exhibe una viscosidad intrínseca de 1,4 dl/g.

10.

T A B L A 3.

15.

	Fluido al 12%	Fluido al 18%
20.		
Temperatura de hilatura (óptima)	104°C	140°C
Relación de alargamiento máximo	7	9
Resistencia a la rotura (g/denier)	2,2	3,8
Alargamiento a la rotura (%)	22	30
Módulo de elasticidad (g/denier)	30	35
25.		
Fragilidad	elevada	insignificante



286811

5. Se observará que un fluido al 12% da una elevación a los filamentos que son incapaces de estira por encima de siete veces su longitud original y el hilo textil resultante es quebradizo y presenta valores de tenacidad y alargamiento categóricamente más pequeño que los valores mínimos (2.5 g/denier y 25% respectivamente) apuntados en esta invención.

10. Es altamente importante para los fluidos hilables, una vez formados, el ser suministrados a, y a través de la hilera en su condición exenta de gel a tal fin, se demostrará mejor con referencia a la figura 1, que una camisa calefactora está prevista de un lado a otro de la trayectoria del fluido e hilera, el conjunto de hilera se sitúa fuera de un baño coagulante y esta última está en contacto solamente con la superficie frontal de la hilera, de forma que la temperatura del fluido sobre la trayectoria del fluido hacia y a través de la hilera puede controlarse cuidadosamente al circular en la camisa un fluido calefactor a una temperatura por encima de la temperatura de gel del fluido.

15. Con compuestos fluidos, de acuerdo con esta invención, la temperatura mínima en la camisa es de unos 100° C (como referida a la temperatura mínima de solvatación de 110° C del PVC DS superior en ciclohexanona como se manifestó previamente.)

25. Otro factor, que llama la atención, reside en el baño coagulante. Es conocido en el arte de las fibras textiles sintéticas que la composición y temperatura del baño

286811



- coagulante afecta apreciablemente las propiedades de las fibras, tal como el brillo de los filamentos, resistencia a la flexión-abrasión, flexibilidad, tacto, etc. En el caso de proceso de hilatura de PVC DS superior de acuerdo con esta invención, el baño coagulante comprenderá necesariamente ciclohexanonas. Puesto que la última es solamente muy ligeramente soluble en agua, entendida como un componente coagulante, debe recurrirse a otros componentes coagulantes, tal como alcoholes, cetonas y varios ácidos orgánicos e inorgánicos miscibles con ciclohexanona. Los baños usados más comunmente, son mezclas "binarias" de ciclohexanonas con disolventes, tal como acetonas, alcohol metílico, alcohol etílico y ácido acético. Un inconveniente de tales baños reside en condiciones de hilatura en una fácil vaporización de sus constituyentes volátiles; en el caso de esta invención miles de filamentos se hilan en el baño a una temperatura de filamento por encima de 100°C. Así, por una parte, los componentes tales como acetonas o alcohol etílico vaporizan en contacto con los filamentos y, por otra parte, el control de coagulación se realiza con más dificultad; los filamentos resultantes son a menudo de sección transversal irregular, opacos y fuertemente extensibles.

- Sin embargo, por otra parte, la composición del baño en el presente proceso es asimismo importante por causa de que el intervalo deseado de la temperatura del baño es de 35°C a 80°C., de preferencia de 40°C a 70°C.

286811

5 AB



5. Por consiguiente, de acuerdo con una característica de esta invención, se emplea un baño coagulante que consiste esencialmente en una solución ternaria de ciclohexanona, agua y un disolvente mutuo para los dos, estando presente el disolvente en una cantidad que garantiza una completa miscibilidad de la ciclohexanona y agua a la temperatura del baño dentro de una relación del 15 al 50% de ciclohexanona, y 70%-20% correspondientemente de agua, como referida al peso de la solución.
10. En otras palabras, se obtiene un control de coagulación mas eficiente con un baño coagulante, que comprende el 15% como mínimo en ciclohexanona y el 20% como mínimo en agua, constituyéndose el equilibrio por el disolvente mutuo citado, que está presente y se halla constituido de menos del 50% en ciclohexanona y menos del 70% en agua. El disolvente mutuo citado se selecciona preferentemente entre: el alcohol métilico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, alcohol tercibutílico, polietilenoglicol de un peso molecular entre 400 y 1500, acetona, ácido acético, ácido fosfórico, ácido hipofosforoso, ácido nítrico y ácido sulfúrico.
15. Un diagrama de miscibilidad típica, requerido por esta invención, se muestra en la figura 3, referido a una mezcla ternaria de ciclohexanona, agua y alcohol etílico a 50° C, en la que la zona de no miscibilidad se llama A. Las zonas llamadas B y C, aunque situadas en la zona de miscibilidad del diagrama, definen composiciones de baño inadecuadas para el propósito de esta invención. La zona de composición preferida se designa por D y corresponde al %
- 20.
- 25.



1963

28681

de composición del baño definido más arriba; se ha observado que la situación de la zona D no varía cuando se utiliza cualquiera de los disolventes mutuos señalados más arriba en lugar del alcohol etílico. Se han obtenido resultados excelentes con baños coagulantes, cuya composición correspondiente a la zona señalada por E en el diagrama.

Los filamentos obtenidos por coagulación en un baño, que corresponde a la zona D sobre el diagrama, son extraordinariamente regulares en su sección transversal y de una apariencia brillante. Por ejemplo, la composición promedia de los filamentos que abandonan el baño es:

15.	Polímero	38%	por peso	(± 5%)
	agua	14%	"	(± 5%)
	Ciclohexanona,	40%	"	(± 5%)
	Alcohol etílico.	8%	"	(± 3%)

Comparados con las indicaciones previas, una de las características distintivas del método de acuerdo con esta invención, residen en la naturaleza y mutua subordinación de los tres pasos de proceso esenciales que siguen a la coagulación, es decir, estirado, acondicionado y relajamiento.



286811

Como previamente se ha establecido, el estirado se realiza para un valor de estirado de 7 como mínimo, y a una temperatura que no exceda los 100°C. De acuerdo con una realización de la invención, se estiran los filamentos en una fase simple de 98° a 100°, de preferencia en agua caliente o atmósfera saturada de vapor. Alternativamente, están previstas tres o más fases de estirado, cada una a una temperatura que no exceda a los 100°C.

5.

La tabla IV, describe algunos efectos del valor

10.

de estirado sobre filamentos obtenidos de un PVC DS superior preparado a -40°C, y de una viscosidad intrínseca de 1,35 dl/g cuando se procede de acuerdo con la invención.

15.

T A B L A 4.

20.	Valor de estirado	Tenacidad g/denier	Alargamiento a la rotura %	Módulo de elasticidad g/denier	BWS %	S 130 %	S 150 %	St40 %	St80 %
	5	2,4	55	24	0	10	18	5	20
	6	2,8	40	26	0	7	15	3	15
25.	7	3,2	33	30	0	5	10	0	10
	8	3,5	30	35	0	4	8	0	8
	9	3,7	25	40	0	3	6	0	6

2868



1963

Es estiraje en fases múltiples es ayudado por la remoción del disolvente en los filamentos, como es de ver en la table 5.

T A B L A 5.

Números de fases:	Valores de las fases de estiraje	Valor total del estiraje	Ciclohexanona residual % por peso
1	8	8	1.5
2	4 x 2	8	1.0
3	1.5 x 1.5 x 3.55	8 aproximadamente.	0.8
4	1.5 x 1.5 x 1.5 x 2.35	8 aproximadamente	0.5

Despues, de ser estrados, los filamentos son pasados, ventajosamente por un baño de acabado que contiene un

286811

15



- agente de acabado convencional (por ejemplo un agente que tiene propiedades antiestáticas, de ablandamiento y de lubricación) y luego se seca en un ambiente de gas inerte o aire a una temperatura entre 100 y 140° C., ambos tratamientos se realizan al mantener sustancialmente inalterado el valor de estirado comunicado a los filamentos en la fase de estiraje. Como se observará en el cuero ulterior de esta descripción se adiciona usualmente y ventajosamente, un agente estabilizante a la ciclohexanona en la fase de formación de la masa, entonces parte del citado agente se pierde por los filamentos en el baño coagulante, es ventajoso compensar la pérdida citada por adición de una garantía correspondiente del agente estabilizante al baño de acabado mencionado más arriba.
- 5.
- 10.
15. La operación siguiente en el método presente consiste en el acondicionamiento térmico de los filamentos a temperaturas desusadamente altas, es decir 180°-220° C durante un corto periodo de tiempo que se extiende entre 0.1 y 10 segundos, dependiendo de la temperatura; a mayor elevación de la temperatura, tiempo más corto. La operación se realiza, ventajosamente en vapor recalentado o gas inerte. Su efectividad es prácticamente independiente del denier de los filamentos dentro de la extensión de "finuras textiles" (hasta por lo menos 30 denier/filamento).
- 20.
- 25.



286811

Los filamentos se mantienen bajo tensión durante la operación de acondicionado para mantener su valor de estiraje original, y se relajan en una fase subsiguiente a una temperatura entre 100°C y 120°C, por un período entre 1 y 60 minutos. Para este fin, los filamentos térmicamente acondicionados se recogen, ventajosamente en forma de haz en un recipiente abierto, que se sitúa dentro de una autoclave a través de la cual circula vapor. Alternativamente, puede utilizarse una cámara de tratamiento continuo, si ello se desea, a través de la cual desplazan los filamentos en una condición floja.

La siguiente tabla 6 da una idea de la importancia de las condiciones específicas y mútua subordinación de las fases de estiraje, acondicionado y relajamiento del presente método. La tabla se refiere a los filamentos obtenidos a partir de PVC DS superior preparado a -40°C y de una viscosidad intrínseca de 1,35 dl/g, hilado dentro de un baño coagulante ternario, que comprende un 35% de ciclohexanona, un 40% de agua y un 25% de alcohol etílico.

La columna (a) en la tabla se refiere a los filamentos que han sufrido una sola operación de estiraje a 98°C; la columna (b) se refiere a filamentos estirados como se indica más arriba y relajados subsiguientemente a 115°C; la columna (c) se refiere a filamentos estirados como se indica más arriba y acondicionados subsiguientemente a 200°C durante 6 segundos; la columna (d) se refiere a filamentos que han sufrido los tres pasos en su secuencia, como se ha descrito anteriormente.

286811



T A B L A 6

	(a)	(b)	(c)	(d)
Finura del filamento (denier)	3,0	3,6	3,0	3,2
5. Tenacidad (g/denier)	4,8	3,1	4,6	4,3
Alargamiento a la rotura (%)	20,5	58,0	25,0	35,0
Modulo de elasticidad (g/denier)	45	30	45	35
BWS (%)	9,5	0	4	0
St 40 (%)	9	4	4	0
10. St 80 (%)	30-35	27-30	12-16	5-10
S 130	20-24	10-14	8-10	3-6
Flexión-abrasión (ciclos)	110	800	300	1200
Fragilidad	elevada	media	elevada	muy baja
15.				

La resistencia a la flexión-abrasión se determina por medio del aparato mostrado en la figura 2. El aparato comprende un motor de impulsión de rueda de manivela 10, que actúa un vástago 11 de movimiento horizontal recíproco por medio de un vástago de conexión 12. El vástago de movimiento recíproco 11 tiene un conector 13 en su extremo libre, al cual se sujeta para ensayo, un extremo de un hilo 14. El hilo es flexionado hacia arriba, unos 30º, alrededor de un alambre de acero rígido horizontalmente (cuerda de piano) 15, y luego es flexionado verticalmente hacia abajo alrededor de un segundo alambre de acero rígido horizontalmente 16. El diámetro de los alambres es de 0,1 mm. El hilo consiste en 10 filamentos paralelos y tiene un peso 17 sujetado a su extremo li-

20.

25.

30.



286811

bre. Siendo el valor del peso de 0,05 g/denier. En la operación, el hilo es movido hacia adelante y hacia atrás alrededor de los alambres 15 y 16, dándose el valor de flexión-abrasión por el número de ciclos de un lado hacia el otro realizados hasta la rotura del hilo.

5.

Las fibras textiles obtenidas por el proceso descrito más arriba son de un color sorprendentemente bueno. Sin embargo, es ventajoso emplear estabilizadores apropiados al componer el fluido del hilado, en orden a evitar fibras ligeramente coloreadas. Solamente algunos de los estabilizadores conocidos en el mercado, resultan apropiados para el método actual, así, por ejemplo, los compuestos tales como sulfato de plomo, salicilato de plomo, fosfito de plomo, salicilato de fenilo, etilbenzoato de cadmio, se han observado como inútiles.

10.

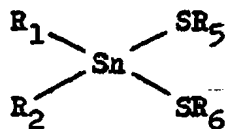
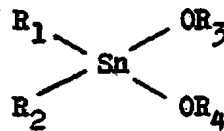
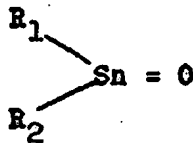
15.

Los agentes de estabilización más efectivos en el método actual son los compuestos seleccionados de las siguientes clases:

20.

- a) fenatos de zinc, bario y cadmio;
- b) compuestos orgánicos de estaño, que tienen las fórmulas estructurales:

25.





286811

en las que

R_1 y R_2 se seleccionan entre los radicales al-
kilo, arilo y aralkilo,

R_3 y R_4 se seleccionan entre los radicales al-
kilo y acilo, y

R_5 y R_6 se seleccionan entre los radicales al-
kilo.

10. Son representantes típicos de la clase b) los mer-
captanos dibutil-estánnicos, el maleato dibutil-estánnico
y el óxido dibutil-estánnico. Los estabilizadores se adi-
cionan a la ciclohexanona formando flúido hilable en una
cantidad entre 0,1 y 2% en peso, referida al PVC DS supe-
rior. Al componer flúido hilable, se disuelve, de pre-
15. ferencia, el estabilizador en ciclohexanona antes de di-
solver el polímero.

La figura 1 en los dibujos, muestra esquemática-
mente el método actual, realizado en una forma continua.
Por una parte se suministra una solución de ciclohexanona
y estabilizador y por otra parte el PVC DS superior, en
20. cantidades medidas a un mezclador 21 mantenido a una
temperatura entre 110 y 156°C. El flúido de hilado es
bombeado por una bomba 22 a una hilera 23, tanto el
mezclador 21, bomba 22, hilera 23 y los conductos con-
25. ductores del flúido de hilado están rodeados por una
camisa calefactora 44, a través de la cual circula un flúido
de calentamiento apropiado.

La hilera 23 está colocada en una posición dirigi-
da hacia abajo, justo en el nivel del baño coagulante
30. 24. Los filamentos coagulados son tomados por un par de



286811

rodillos 25 impulsados a una velocidad circunferencial prede-
terminada, abasteciendo los rodillos citados, rodillos de
admisión a una bandeja de estiraje 26 a la que se su-
ministra agua caliente; el estiraje se efectúa bajo la
5. acción de un par de rodillos separados 27, impulsados
a una velocidad circunferencial que es como mínimo sie-
te veces más elevada que la velocidad de los rodillos
25. Dos pares ulteriores de rodillos impulsados 28, 29
se sitúan sobre la trayectoria de los filamentos, y
10. sus velocidades circunferenciales son substancialmente
iguales que la de los rodillos separados 27, de forma
que el valor de estirado comunicado a los filamentos
por los últimos rodillos se mantiene por toda la trayec-
toria. Una bandeja de baño de acabado 30, se interpone
15. entre los rodillos 27 y 28. Los filamentos suministra-
dos por los rodillos 28, son secados al aire en una etapa
de secado 31, que comprende una pluralidad de rodillos
calentados internamente sobre los cuales desplazan los
filamentos. La referencia 32 indica una cámara de acondi-
20. cionamiento interpuesta entre el secador 31 y un par de ro-
dillos terminales 29; la cámara 32 comprende una plura-
lidad de rodillos 32a alrededor de los cuales los fila-
mentos desplazados se aseguran, suministrándose vapor
recalentado a la cámara desde el recalentador 33. Los fila-
25. mentos suministrados por los rodillos terminales 29,
se recogen en un recipiente 34, preferentemente fabrica-
do de una lámina de metal perforado, siendo el recipiente
apropiado para situarse en un autoclave (no mostrado), en el
que los filamentos se relajan como se ha descrito anteriormente.



286811

E J E M P L O 1.

El aparato empleado es similar al mostrado esquemáticamente en la figura 1.

5. 100 partes en peso de cloruro de polivinilo, obtenido de -40°C y que muestra un DS de 2,2 y una viscosidad intrínseca de 1,4 dl/g se disuelven a 137°C en 450 partes en peso de ciclohexanona, que contiene 0,4% en peso del estabilizador "Mark KCB" que es un fenato de bario, zinc, y cadmio, distribuidos por Argus. La disolución se efectúa en 15. un mezclador 21 (figura 1) mientras se agita durante 30 minutos. El flúido de hilado resultante se filtra a 135° - -137°C y se bombea a una hilera 23 mantenida a 130°C . La hilera se forma con 15,000 orificios, cada uno de los cuales es de un diámetro de 100 micras; el suministro se realiza en una relación 1,200 g/minuto de flúido de hilado, que 20. corresponde a 216 g/minuto de polímero.

20. El baño coagulante 24 es una solución ternaria, que contiene el 50% en peso de agua, el 24% de ciclohexanona y el 26% de alcohol etílico, y se mantiene a una temperatura de 60°C . El paquete de filamentos salientes del baño 24 es tomado por un par de rodillos 25, que giran a una velocidad circunferencial de 6 metros por minuto. Los filamentos son rociados abundantemente sobre los rodillos con una solución de agua desionizada y alcohol 25. etílico a 60°C . El estiraje se realiza en la cubeta 26 que es de una longitud de unos 4 metros, y que contiene agua hirviente. Los rodillos extractores 27 giran a una velocidad circunferencial de 48 metros por minuto, de forma que la relación de esturaje es de 8. El par de rodillos siguiente, señalado por 28 y 29 en la figura 1, 30.



1963

286811

gira a la velocidad circunferencial anteriormente mencionada de 48 metros por minuto. El haz suministrado por los rodillos 27 desplaza a través de un baño de acabado 30, que contiene una solución acuosa disuelta de estabilizador "Mark KCB" y agente antiestático "Antiestático PB" (que es un compuesto amónico cuaternario distribuido por F. lli Lamberti, Albizzate); la proporción de estabilizador y agente antiestático es tal, que los filamentos salientes del baño de acabado contienen alrededor de 0,5% en peso de cada uno. El secaje de los filamentos estirados se realiza en un secador 31, en el cual los rodillos son calentados a una temperatura de 140-145°C. Después del secado, el haz es acondicionado en un acondicionador 32 durante 6 segundos, con vapor recalentado a una temperatura de 200-210°C. El haz saliente del acondicionador 32 se enfría a temperatura ambiente sobre un recorrido hacia los rodillos 29 y luego es descargado dentro de recipientes 34. Estos últimos se sitúan dentro de un autoclave alimentado con vapor saturado a 110°C; relajando en el autoclave durante 30 minutos y en una cantidad de un 7%.

Las filamentos resultantes cortados para formar fibras exhiben las características siguientes:

Finura	3,0 denier/filamento
Desviación normal del denier (medida sobre 100 filamentos con un vibroscopo)	0,40 denier
Tenacidad	3,5 g/denier
Alargamiento a la rotura	34%
Módulo de elasticidad	35 g/denier
Resistencia a la flexión-abrasión	1,100 ciclos
BWS	0,0%



S 130

280811

St 40

0,0%

Color original (medido sobre un espectrofotómetro General Electric al lado de un MgO Standard):

- 5. longitud de onda dominante: 565 milimicras
- indice de pureza 96,5%
- brillo 84%

10. Un hilado Ne 30 (sistema del algodón) obtenido a partir de la fibra anterior, presenta una irregularidad de 11% (medida sobre un regularímetro Uster). El hilado muestra las propiedades siguientes:

- Longitud de rotura 16 Km
- Alargamiento a la rotura 22%
- 15. BWS 2,2%
- St 40 1,5%

20. Muestras de las fibras anteriores se tificaron a temperatura de 98°C con el 2% de un colorante conocido bajo la marca de "Violet Foron BL (distribuido por Sandez); la coloración resultante fue uniforme y fuerte a través de la sección transversal del filamento. Ensayos de fijeza normales dieron los resultados siguientes:

- 25. 1) solidez al lavado 5
- 2) solidez al roce (crocking) 5
- 3) solidez al sudor 5
- 4) solidez al enfurtido alcalino 4-5
- 5) solidez al estiramiento a 130°C 4
- 30. 6) solidez a la limpieza en seco 4



7) solidez al exposímetro

4.

Los valores de solidez 1) a 6) señalados anteriormente se refieren a la escala gris, mientras que el valor 7) se refiere a la escala azul, de acuerdo con las normas Unitex "Código de solidez".

5.

E J E M P L O 2.

Se sigue el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1; sin embargo, el baño coagulante es una solución ternaria, que comprende el 40% en peso de agua, el 30% de ácido acético y el 30% de ciclohexanona.

10.

Se obtienen filamentos de fibra de las propiedades siguientes:

	Finura	3 denier/filamento
15.	Desviación normal de finura	0,15 denier
	Tenacidad	3,5 g/denier
	Alargamiento a la rotura	27%
	Módulo de elasticidad	33 g/denier
	Resistencia a la flexión-abrasión	1,200 ciclos
20.	BWS	0,0%
	S 130	4,5%
	St 40	0,0%
	Color original:	
	longitud de onda dominante	570 milimicras
25.	índice de pureza	97%
	brillo	83,5%

20.

25.

E J E M P L O 3.

Se preparó una mezcla del polímero que comprende el 92% en peso de cloruro de polivinilo (DS de alrede-

30.



285811

dor de 2,2; viscosidad intrínseca 1,6 dl/g) y 8% en peso de metacrilato de polimetilo (viscosidad intrínseca 0,5 dl/g, medida en 0,1% de solución de dimetilformamida a 25°C).

5.

100 partes en peso de esta mezcla se disolvieron en 450 partes en peso de ciclohexanona a 135°C bajo agitación durante 30 minutos. El flúido de hilado resultante fue tratado de la forma descrita en el ejemplo 1. Los filamentos obtenidos fueron de las propiedades siguientes:

10.

Finura	3,0 denier/filamento
Desviación normal de finura	0,32 denier
Tenacidad	3,6 g/denier
Alargamiento a la rotura	40%
15. Módulo de elasticidad	32 g/denier
Resistencia a la flexión-abrasión	1,000 ciclos
BWS	0,5%
S 130	5%
St 40	1%
20. Color original:	
longitud de onda dominante	568 milimicras
índice de pureza	96,8%
brillo	85%

20.

E J E M P L O 4.

25.

100 partes en peso de cloruro de polivinilo obtenido a -20°C, de un DS=1,96 y viscosidad intrínseca de 1,6 dl/g, se disuelven en 400 partes en peso de ciclohexanona a 135°C mientras se agita durante 30 minutos, la ciclohexanona contiene 0,5 partes en peso de "Mark KCB".

30.

28681



1963

Se sigue el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1; sin embargo

- el baño coagulante comprende el 35% en peso de ciclohexanona, 37% de agua y 28% de alcohol etílico;
- 5. -el secaje se realiza sobre rodillos calentados a 110°C;
- el acondicionamiento se realiza en vapor recalentado a 190°C durante un período de 6 segundos;
- la relajación se realiza a 105°C.

10. La fibra resultante es de las propiedades siguientes:

Finura	3,5 denier/filamento
Tenacidad	3,4 g/denier
15. Alargamiento a la rotura	35%
Módulo de elasticidad	32 g/denier
BWS	0,5%
S 130	6,0%
St 40	0,2%
20. Resistencia a la flexión-abrasión	1,300 ciclos.

E J E M P L O 5.

25. Se sigue el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1, comprendiéndose sin embargo el baño coagulante un 45% en peso de agua, 20% de ciclohexanona y 35% de ácido fosfórico y manteniéndose a una temperatura de 60°C.

La fibra resultante es de las propiedades siguientes:

Finura	3,1 denier/filamento
Desviación normal de finura	0,33 denier
30. Tenacidad	3,8 g/denier



280811

	Alargamiento a la rotura	27%
	Módulo de elasticidad	35 g/denier
	Resistencia a la flexión-abrasión	1,200 ciclos
	BWS	0%
5.	S 130	3,5%
	St 40	0%
	Color original:	
	longitud de onda dominante	564 milimicras
	índice de pureza	97,2%
10.	brillo	83,2%

E J E M P L O 6.

15. 100 partes en peso de un copolímero que comprende 95% en peso de cloruro de vinilo y 5% en peso de acetato de vinilo, obtenido a -40°C, de un DS=2,15 y viscosidad intrínseca de 1,6 dl/g, se disuelven bajo agitación durante 30 minutos a 135°C en ciclohexanona estabilizada con 0,50 partes en peso de "Mark KCB".

20. Se sigue el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1; sin embargo:

- el baño coagulante comprende un 40% en peso de ciclohexanona, 35% de agua y 25% de alcohol etílico,
- el secado se realiza a 110°C;
- 25. - el acondicionado se realiza a 185°C durante 4 segundos;
- la relajación se realiza a 105°C durante 20 minutos.

28081



La fibra resultante es de las propiedades siguientes:

Finura	2,9 denier/filamento
Tenacidad	2,5 g/denier
Alargamiento a la rotura	49%
5. Módulo de elasticidad	30 g/denier
Resistencia a la flexión-abrasión	1,500 ciclos
BWS	0,5%
S 130	6%
10. St 40	1%

Sin embargo, las fibras resultantes son superiores a las fibras obtenidas de acuerdo con el ejemplo 1, en cuanto concierne a la receptividad a los colorantes dispersos, profundidad de tono y solidez de color.

15. EJEMPLO 7.

100 partes en peso de cloruro de polivinilo obtenido a -40°C y que muestra un DS de unos 2,4 y una viscosidad intrínseca de 1,4 dl/g, se disuelven en 400 partes en peso de ciclohexanona, que se ha mezclado previamente con 0,4 partes en peso de "Mark KCB". La disolución se realiza a 135°C bajo agitación durante 30 minutos.

20. Una muestra del fluido de hilado resultante se sitúa dentro de un tubo de vidrio Standard para ensayar con respecto a la escala de referencia de Gardner (Judd - "Coloring Business Science and Industry" 1959, página 217), esta
25. escala atribuye el valor 1 a un producto incoloro y un valor 18 a un producto coloreado de rojo pardo intenso. El color de fluido de hilado obtenido como se describe anteriormente se halla entre 1 y 2 (solución casi incolora) y permanece de tal forma incluso después de tres
30.



286811

horas a 120°C. Después de seis horas a 120°C el color se convierte en 4; después de 8 horas se convierte en 6.

5. Muestras de soluciones similares estabilizadas con sulfato de plomo, salicilato de plomo, fosfito de plomo, ftalato de plomo, salicilato de fenilo, benzoato etílico de cadmio; respectivamente son inicialmente de color 7 que alcanza a 12 después de una hora a 120°C.

EJEMPLO 8.

10. 100 partes en peso de cloruro de polivinilo de un DS de 2,4 aproximadamente y una viscosidad intrínseca de 1,4 dl/g se disuelven en 400 partes en peso de ciclohexanona lo mismo que en el ejemplo 7; sin embargo el estabilizador empleado es ahora "Mark Q 180" (fenato de bario) en una proporción de 0,6 partes en peso.

15. El ensayo de color, realizado como en el ejemplo 7, da un valor inicial entre 2 y 3 que, después de 3 horas a 120°C, se convierte en 4-5, reduciéndose el valor de color a 9 después de 8 horas a 120°C.

EJEMPLO 9.

20. 100 partes en peso de un polímero de acuerdo al ejemplo 8, se disuelven a 135°C en 450 partes en peso de ciclohexanona mezclada con 0,4 partes en peso de mercaptano dibutilestánnico.

25. El ensayo de color, realizado como en el ejemplo 7, da un valor inicial de 1 que, tras tres horas a 120°C, se convierte en 2 y después de 6 horas se convierte en 3.

EJEMPLO 10.

100 partes en peso de cloruro de polivinilo de



un DS de 2,4 aproximadamente y viscosidad intrínseca de 1,4 dl/g, se disuelven, agitando a 137°C, en 450 partes en peso de ciclohexanona estabilizada con 0,4% en peso de "Mark KCB".

5. La solución resultante es hilada como en el ejemplo 1, en una relación de 1,200 g/minuto, que corresponde a 216 g/minuto de polímero.

El baño coagulante comprende un 50% en peso de agua, 24% de ciclohexanona y 26% de alcohol etílico, y se mantiene a 60°C.

10.

El haz de filamento saliente del baño coagulante es tomado por un juego de 4 rodillos impulsados a una velocidad circunferencial de 6 m/min y subsiguientemente estirados a un valor total de estiraje de 8 en 4 etapas, por medio de cuatro pares de rodillos impulsados a una velocidad circunferencial de 9 m/min, 13,5 m/min, 20 m/min, y 48 m/min, respectivamente. Las tres primeras etapas de estiraje se realizan a temperatura ambiente, realizándose la cuarta etapa en agua hirviente.

15.

20.

Después del estiraje el haz es tratado como se describe en el ejemplo 1.

La fibra resultante es de las propiedades siguientes:

25.

Finura	3,0 denier/filamento
Desviación normal de finura	0,1 denier
Tenacidad	3,3 g/denier
Alargamiento a la rotura	35%
Módulo de elasticidad	37 g/denier
Resistencia a la flexión-abrasión	1,200 ciclos

30.

286811

5 ABR



BWS	0%
S 130	3,5%
St 40	0%
Color original:	
5. longitud de onda dominante	564 milimicras
índice de pureza	97%
brillo	84%

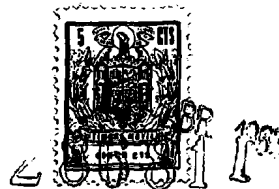
10. Las fibras obtenidas, de acuerdo con esta invención son de tipo superior debido a su alta resistencia a la tracción, alto módulo de elasticidad, recuperación elástica y resiliencia excelentes, estabilidad dimensional a altas temperaturas, resistencia a los disolventes orgánicos, blandura al tacto de las fibras, aparte de la inherente resistencia a las llamas del polímero empleado en la manufactura.

15. Por tanto, las fibras son apropiadas para un número diverso de usos, en el campo textil y otros campos técnicos, combinadas con lana, algodón o fibras sintéticas de otra clase, si se desea.

20. Sus usos preferidos son para prendas exteriores e interiores de tejido de punto, alfombras afelpadas y felpudos y, en general "tejidos de pelo alto", en conexión con los cuales ya se han obtenido resultados altamente favorables por la utilización de este invento. Además, las fibras de

25. acuerdo con la invención se han utilizado en mezclas con lana para manufacturar tejidos ligeros o tupidos, que son termoestabilizados y por consiguiente son de excelentes propiedades de resistencia y recuperación al arrugamiento.

30. Una de las utilidades ventajosas de las fibras es en mezclas con fibras celulósicas o acrílicas, más particu-



larmente en el campo de los tejidos de pelo alto, con lo cual se obtiene una completa protección contra la inflamación de sus manufacturados con una proporción de fibras de PVC DS superior, inferior del 20-30% en peso.

5. Además, las fibras, de acuerdo con esta invención pueden emplearse, por ejemplo, en la manufactura de tela para filtros de uso industrial, por causa de su alto poder de resistencia a los ácidos y a los álcalis y sus excelentes propiedades mecánicas. La elasticidad, suavidad y resistencia a las llamas de las fibras, las hace adecuadas para imprimación y tapizado. Además, son útiles para cuerdas, redes y mono-filamentos de dehier elevado, tales como sedales.
- 10.

15. Finalmente, con el método de esta invención se pueden obtener fibras en solución tintórea, para lo cual se adicionará sencillamente un pigmento apropiado al flúido de hilado. Los artículos fabricados a partir de las fibras resultan atractivos en particular por su apariencia brillante y listrosa.



N O T A

286811

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes italianas Nº P.V. 22188 del 6 de abril de 1962 en lo que respecta a las reivindicaciones 1, 2 y 8, Nº P.V. 27532 del 27 de septiembre de 1962 en lo que respecta a las reivindicaciones 3, 6 y 7, Nº P.V. 27533 del 27 de septiembre de 1962 en lo que respecta a la reivindicación 5, Nºs. P.V. 28989 y 28990 del 14 de noviembre de 1962 en lo que respecta a la reivindicación 4, existiendo en todas ellas unidad de invención.

10. 1. Método para manufacturar fibras textiles sintéticas, en el cual un fluido hilable, que consta esencialmente de una solución de ciclohexanona de un polímero de cloruro de vinilo DS superior, es hilado dentro de un baño coagulante y en el que los filamentos resultantes son estirados y tratados térmicamente, caracterizado porque:

15. a) el fluido hilable se forma al disolver en ciclohexanona a una temperatura entre 110°C y 156°C, el polímero de cloruro de vinilo DS superior de un peso molecular medio entre 50,000 y 120,000 en un valor que proporciona un fluido exento de gel y que contiene entre el 15 y 20% en peso del polímero citado;

20. b) el fluido exento de gel es suministrado a y a través de la hilera a una temperatura superior a la temperatura de gelatinización;

25. c) los filamentos son estirados a un valor de estiraje de 7 como mínimo y a una temperatura entre la temperatura ambiente y 100°C;

d) el termotratamiento comprende acondicionar los filamentos estirados a una temperatura entre 180°C y 220°C, dentro de un período entre 0,1 y 10 segundos, mientras se mantiene el citado valor de estirado, y luego en relajar los filamentos acondicionados a una temperatura entre 100 y 120°C dentro de un período entre 1 y 60 minutos.



5. 2. Método, conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado porque antes del termotratamiento, los filamentos estirados son tratados con un baño acuoso de acabado y luego secados a una temperatura entre 100 y 140°C, mientras se mantiene en ambos el citado valor de estirado sustancialmente inalterado.

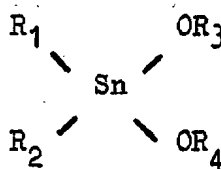
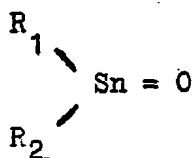
10. 3. Método conforme a lo definido en la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el baño coagulante se mantiene a una temperatura que no excede los 80°C, de preferencia comprendida entre 40 y 70°C.

15. 4., Método conforme a lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se adiciona un agente estabilizante a la ciclohexanona en la etapa de formación del fluido hilable, caracterizado, porque el agente se selecciona entre los compuestos siguientes:

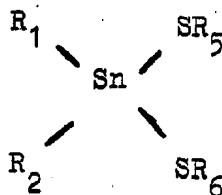
a) fenatos de zinc, berio o cadmio;

b) compuestos orgánicos de estaño, que tienen las fórmulas estructurales

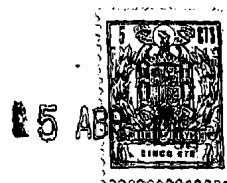
20.



25.



30.



286811

en las que

R_1 y R_2 se seleccionan entre los radicales al-
kilo, arilo y aralkilo,

5. R_3 y R_4 se seleccionan entre los radicales al-
quilo y acilo, y

R_5 y R_6 se seleccionan entre los radicales al-
kilo.

10. 5. Método conforme a lo definido en las reivindi-
caciones 2 y 4, caracterizado porque el baño acuoso de
acabado se mezcla con el agente estabilizante citado en
una cantidad que compensa la pérdida de agente a conse-
cuencia de los filamentos en el baño coagulante.

15. 6. Método conforme a lo definido en una de las
reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el baño coa-
gulante consta esencialmente de una solución ternaria que
comprende: 15-50% de ciclohexanona; y correspondientemen-
te 70-20% de agua, estando previsto el equilibrio por un
disolvente mutuo para la ciclohexanona y agua.

20. 7. Método conforme a lo definido en la reivindi-
cación 6, en el que el disolvente mutuo citado se seleccio-
na entre: alcohol etílico, alcohol metílico, alcohol iso-
propílico, alcohol tercibutílico, polietilenoglicol de un
peso molecular entre 400 y 1500, acetona, ácido acético,
25. ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido
hipofosforoso.



1963

286811

8. Método para manufacturar fibras textiles sintéticas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 42 páginas foliadas y escritas a máquina por

5. una sola de sus caras.

Madrid, a 5 de abril de 1963.

p. a.

JANNE ISEPN MIRALLES

P.F.

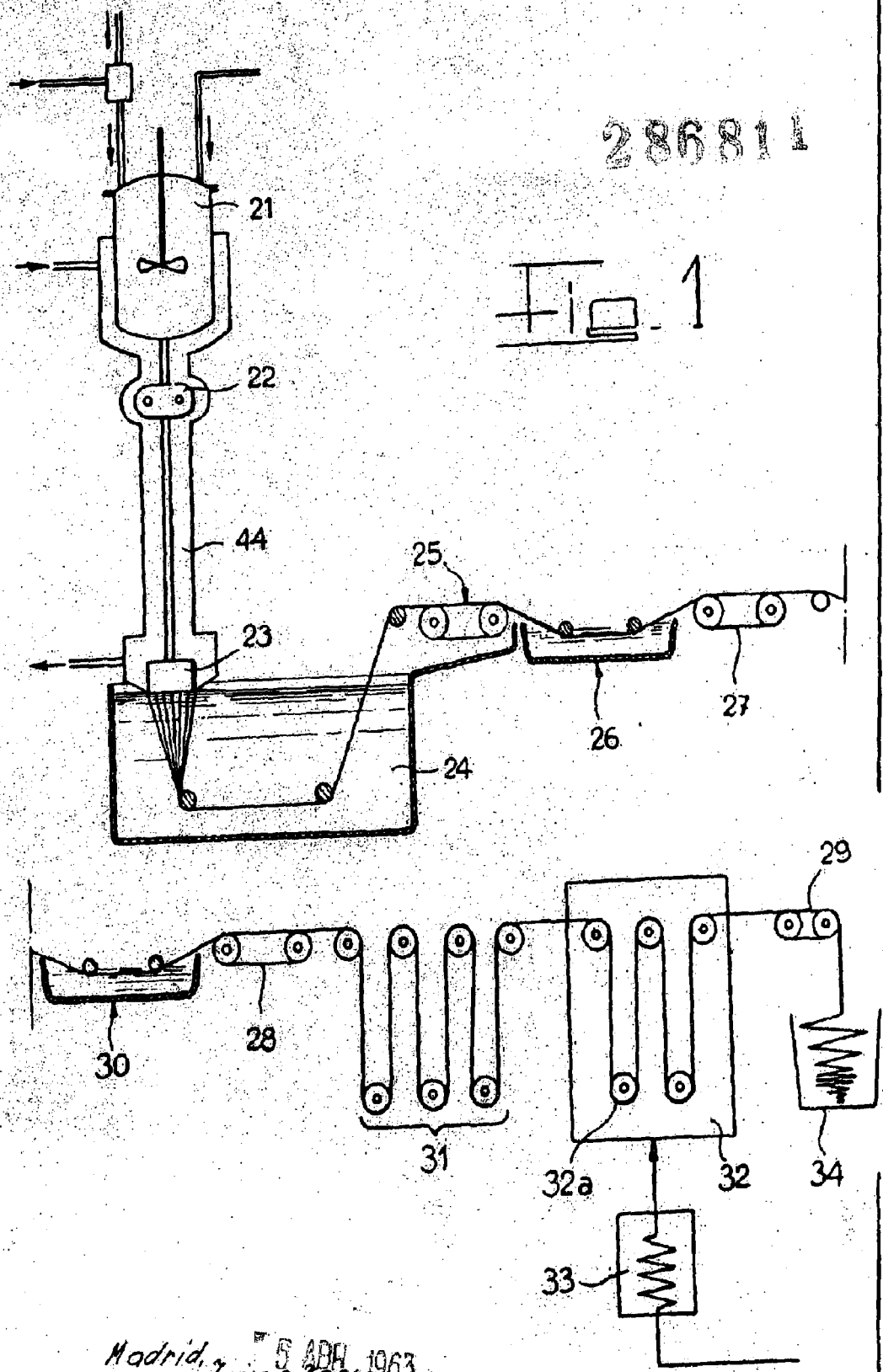


286811



286811

Fig. 1



Madrid, 5 ABR 1963
Jaime Isern
p.p.

286811

Fig. 2

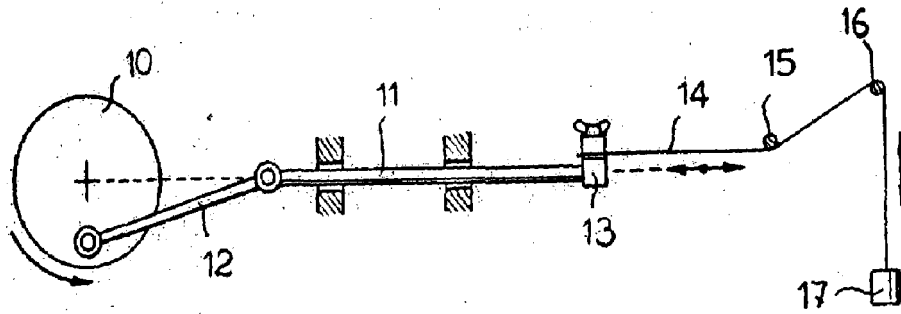
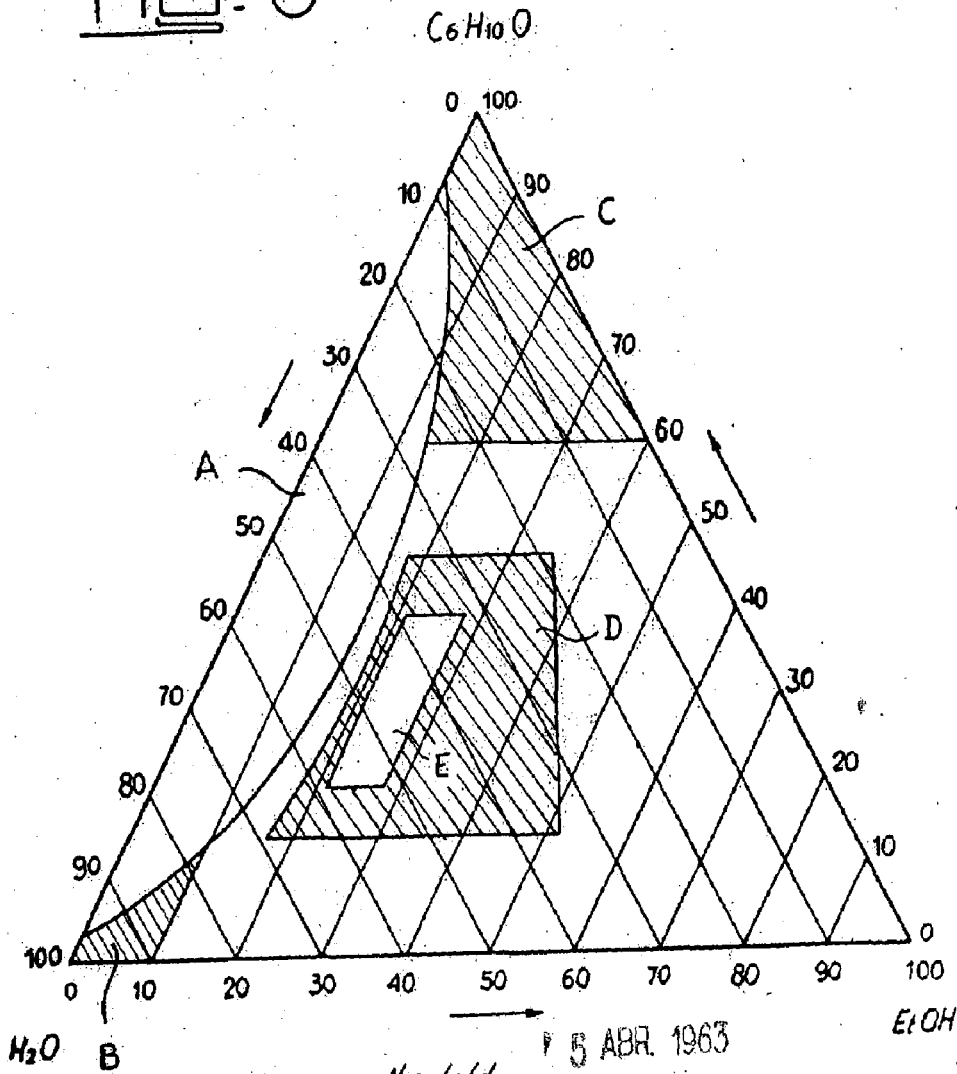


Fig. 3



5 ABR. 1963

Madrid, Jaime Isern
P.P.