

320985



320985

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a una solicitud de patente de invención por veinte años, para España y sus Posesiones, por

UN METODO PARA LA PRODUCCION DE FIBRAS OBTENIDAS DE POLI-MEROS TERMOSENSITIVOS.

Solicitante : NEDERLANDSE ORGANISATIE VOOR TOEGEPAST-NATUUR WETENSCHAPPELIJK ONDERZOEK TEN BEHOEVE VAN NIJVERHEID, HANDEL EN VERKEER.

Nacionalidad: Holandesa

Residencia : Juliana Van Stolberglaan 148 LA HAYA (Holanda)

Prioridad : Solicitud de patente holandesa nº 6501248 presentada el 1 febrero 1965.



La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de fibras o artículos que tengan otra forma, obtenidos de los polímeros termosensitivos. Otra finalidad de esta invención consiste en proporcionar un método para la preparación de fibras con un contenido elevado rellenedor.

Los polímeros termosensitivos se definen aquí como polímeros lineales o ramificados, pero no de enlace transversal, que no se les puede dar la forma de fibras mediante el procedimiento de hilatura fundida de los polímeros puros, ya que experimentarán un descoloramiento o descomposición sustanciales con anterioridad a la fusión, cuando se les expone a elevadas temperaturas. No obstante, tales polímeros pueden adoptar la forma de fibras, mediante la ayuda de compuestos adecuados de bajo peso molecular, mediante los cuales los polímeros pueden plastificarse o disolverse, con lo que se pueden someter al procedimiento a temperaturas por bajo de sus temperaturas correspondientes de descomposición.

Los polímeros termosensitivos conforme a esta definición pueden ser polímeros tales como alcohol de polivinilo o poliacrilonitrilo, que nunca pueden ser hilados fundidos como polímeros esencialmente puros, pero también polietileno o polipropileno de un peso molecular elevado tal que no pueden ser por más tiempo hilados fundidos, sin experimentar una descomposición sustancial.

Tales polímeros termosensitivos pueden adoptar la forma de fibras mediante un número de métodos convencionales, en los que los disolventes se utilizan para rebajar el punto de reblandecimiento de los polímeros. Sin embargo, cada

320985 200



uno de estos métodos tiene alguna desventaja, que en el método de la presente invención queda subsanada.

35 Así, en el procedimiento de hilatura en mojado, el polímero se disuelve en un disolvente adecuado, en una concentración entre el 5 el 25%, y la solución se vierte en un baño de coagulación adecuado no disolvente, a través de los elementos de hilar, con lo que el polímero se convierte en un precipitado que tiene la forma de fibras. Debido a que tal procedimiento se fundamenta esencialmente en la interdifusión de líquidos, la velocidad de la producción de 40 fibras mediante la hilatura en mojado es baja (50 a 100 metros por minuto), comparada con las velocidades de hilatura que pueden obtenerse en la hilatura fundida de los polímeros termoestables (1000 metros por minuto o más).

45 El método de la hilatura en seco (también llamado hilatura por evaporación del disolvente), utiliza soluciones de polímero, en una concentración que oscila, aproximadamente, entre el 20 y el 35%, y la solución se vierte, en sentido vertical, en el interior de un eje de aire caliente, donde la mayor parte del disolvente se evapora con anterioridad al bobinado de las fibras. 50

Este método tiene el inconveniente de que necesita unidades costosas de recuperación del disolvente, unidas al eje de hilatura. Cuanto más elevado sea el punto de ebullición y el calor de evaporación del disolvente, será preciso que el eje de hilatura tenga una mayor longitud o que esté más caliente. Esto tiene inconvenientes que resultan obvios, considerando el costo y la calidad del producto de fibra. Esto resulta de importancia particular en la hilatura 55 en seco de poliacrilonitrilo, en que se han de utilizar disolventes de ebullición elevada y relativamente costosos, disolventes que se han de recuperar. Las velocidades de hi- 60



latura que pueden obtenerse con este método son, aproximadamente de 300 a 500 metros por minuto.

65 Por último, en el método de hilatura de gel, se utilizan concentraciones poliméricas del orden de un 40 a un 55%. El gel de polímero se hila esencialmente con un equipo similar al utilizarlo en la hilatura de fundido. El gel de polímero se funde, sacándose después por medio de las

70 maquinillas de hilar (placas con orificios pequeños), a cuyo través pasa, y bobinandose mientras todavía contiene el disolvente. Con un contenido de polímero por encima del 45%, los filamentos sacados están generalmente lo suficientemente secos, con lo que no se adhieren unos a otros cuando van avanzando juntamente sobre la devanadera. Las velocidades de hilatura que exceden de los 500 metros por minuto pueden llevarse a cabo por este método. Una de las mayores dificultades en este método consiste en la preparación del gel que se precisa, suficientemente homogéneo y concentrado. Esto ha de realizarse mediante la molienda y el amasamiento del polímero y el disolvente juntamente, a temperaturas próximas a la temperatura de descomposición del polímero, e incluso la dispersión del polímero en el disolvente no puede realizarse por completo. Estas agrupaciones

80 moleculares remanentes que no se separan tienen una influencia desfavorable sobre el procedimiento de hilatura y la calidad final de la fibra que se obtiene.

El procedimiento de esta invención no presenta los inconvenientes descritos en los métodos de hilatura. En este

90 procedimiento, se utilizan soluciones poliméricas de un peso entre 2 y 33% por peso en polímero, asegurando así una dispersión molecular completa y homogénea del último en el disolvente. Además, las soluciones poliméricas se sacan mediante las maquinillas de hilar, como en la hilatura en se-

320985

20 DIC



95 co y gel, verticalmente al interior del aire, para obtener
fibras que se pueden recoger sobre bobinadoras, sin ex-
traer el disolvente de la hilatura. De esta forma se pueden
alcanzar velocidades elevadas de bobinado, algunas veces
excediendo a los 1000 metros por minuto. Así, y pese a las
100 concentraciones poliméricas relativamente bajas en las so-
luciones, no tiene necesidad de haber un baño de coagula-
ción o unidad de evaporación del disolvente, entre la pla-
ca de orificios de expulsión del producto en fibras y los
primeros rodillos de transporte carretes de bobinado.

105 El eje de hilatura puede ser tan corto como en la hi-
latura de gel, siendo tan sólo lo suficientemente largo pa-
ra permitir la expulsión de los filamentos y que estos pro-
porcionen o despidan el calor suficiente a los alrededores.

110 El método de esta invención se fundamenta en la elec-
ción juiciosa de la naturaleza del disolvente con respecto
al polímero particular que se ca a convertir en fibras.

115 En una versión de esta invención se hace uso de un com-
puesto único de bajo peso molecular, o una mezcla de com-
puestos de bajo peso molecular para ayudar al procedimien-
to del polímero. Esto se ha de elegir así, en forma tal que
disuelva al polímero, tan sólo a una temperatura elevada
que, sin embargo, ha de estar por debajo de la temperatura
de descomposición del polímero. A otra temperatura, por
ejemplo la temperatura ambiente, el compuesto de bajo peso
120 molecular o mezcla de compuestos ha de ser un no disolvente
para el polímero.

125 Cuando una solución de polímero caliente de la concen-
tración precisa, utilizando un disolvente de esta naturale-
za, se expulsa desde la placa pequeña con orificios tambiem
pequeños, verticalmente dentro del aire frío, la solución



fina de polímero que cae, fluye, al enfriarse, sufriendo la fase de separación dentro de la fase del polímero, y una fase de "disolvente". En fase polimérica constituirá despues una matriz de fibra continúa, en la que el compues-
130 to o compuestos de bajo peso molecular pueden ser absorvi-
dos o llevados sobre la superficie. De esta manera el polí-
mero se "coagula" desde su solución, concentrándose en una
fase fibrosa mediante la retirada del calor solamente. Las
135 fibras así formadas, a una distancia de unos 30 a 150 cm.
de la placa de orificios, pueden bobinarse sin romperse,
y a una velocidad de bobinado de varios cientos de metros
por minuto. Esta velocidad de bobinado puede ser cientos o
incluso miles de veces mayor que la velocidad lineal de la
solución polimérica en los orificios de la placa.

140 El compuesto o mezcla de compuestos de bajo peso mo-
lecular utilizados como disolvente puede él mismo ser lí-
quido o sólido a la temperatura ambiente.

145 En otra variante de realización de esta invención que
no altera su esencia, se hace uso de una mezcla de compues-
tos de bajo peso molecular, para ayudar al procedimiento
del polímero. Los componentes de la mezcla de bajo peso mo-
lecular en las proporciones utilizadas deben ser por com-
pleto miscibles tan sólo a una temperatura elevada que, no
obstante, ha de estar por debajo de la temperatura de des-
150 composición del polímero. Los componentes de bajo peso mo-
lecular de la mezcla en las proporciones utilizadas no han
de ser miscibles, o serlo tan solo parcialmente a una tem-
peratura algo inferior, por ejemplo a la temperatura ambien-
te. La mezcla completamente miscible de los componentes de
155 bajo peso molecular debe ser un disolvente para el políme-
ro, por bajo de su temperatura de descomposición. La pre-
sencia del polímero en el sistema como un componente ulte-

320985

200



rior, no debe aumentar sustancialmente las miscibilidad de los componentes de bajo peso molecular, a una temperatura inferior.

160 Cuando una solución polimérica caliente (o la concentración precisa para determinarse mediante prueba y error), utilizando una mezcla de disolvente de esta naturaleza, se expulsa verticalmente desde una placa provista de orificios,

165 de la máquina de hilatura, en aire frío, los flujos de solución de polímero que caen, finos, al enfriarse, sufrirán separación de fase en dos o más fases de diferente composición con respecto a los compuestos de bajo peso molecular. A medida que esto sucede, prácticamente todo el polímero

170 se habrá concentrado en esta fase que constituye el disolvente mejor para el polímero, formando un gel de fibra concentrada continua. Los componentes de bajo peso molecular de las fases pobres del polímero pueden permanecer bien dispersos en la fase de fibra o llevados sobre la superficie

175 de fibra. Las fases pobres del polímero pueden ser líquidas o sólidas a temperatura ambiente.

Las fibras así formadas a una distancia de la placa provista de orificios, pueden ser bobinadas sin romperse, a una velocidad de varios cientos de metros por minuto.

180 Si la concentración del polímero en la fase gel de fibra excede al 45% por peso de la fase, las fibras se pueden bobinar a medida que se hilan, sin adherirse juntamente, cuando se juntan sobre la guía de hilo o la bobina. A concentraciones algo inferiores del polímero en la fase de gel,

185 auxiliares textiles adecuados y conocidos en la industria pueden utilizarse para evitar que las fibras se adhieran.

Los filamentos que todavía llevan los disolventes de hilatura pueden verse libres de estos mediante un lavado en

320985

2010



una fase posterior de la operación, bien sobre las bobinas
190 bien pasándolos sobre los carretes de lavado. El fluido
de lavado, éñ mismo debe, por regla general, ser un disol-
vente para los disolventes de hilatura y un no disolvente
para la fibra.

Una elección cuidadosa de la composición del fluido
195 de lavado hace posible influenciar sobre la estructura fi-
nal de la fibra fina obtenida. De tal forma, un fluido de
lavado debe ser seleccionado, para que deje una estructura
de fibra porosa una vez que se han extraído los disolventes
de hilatura, o bien un fluido de lavado que plastificará a
200 la fibra lo bastante para originar en ella un debilitamien-
to a medida que se produce la extracción de los disolven-
tes de hilatura. También pueden producirse varias estructu-
ras de fibra intermedia.

Las fibras pueden ser posteriormente retiradas y aca-
205 badas mediante métodos conocidos en la industria, como en
los procedimientos de hilatura convencionales.

La concentración de polímero mejor que se ha de utili-
zar con este método ha de ser establecida mediante prueba
y error. Depende esencialmente de tres parámetros sobre la
210 interacción del disolvente de polímeros, sobre el peso mole-
cular del polímero y sobre la temperatura de hilatura.

Cuanto mejor sea el disolvente para un polímero parti-
cular más elevada será la concentración de la condición de
hilable óptima. Cuanto más elevado sea el peso molecular é
215 del polímero, más inferior será la concentración poliméri-
ca para la condición de hilable óptima. Las variaciones de
temperatura en este procedimiento se ven generalmente limi-
tadas hacia arriba mediante la temperatura de descomposi-
ción del polímero o los puntos de ebullición de los disol-
220 ventes, y hacia abajo por medio de la separación de fase o



la temperatura de gelación de las soluciones de hilatura

Prácticamente, todas las soluciones de hilatura preparadas conforme a los principios de esta invención no perderán sus propiedades de formación de fibra continua si, sin cambio alguno en la concentración polimérica, cierta cantidad de material rellenedor inerte se dispersa en la solución polimérica. La cantidad admisible máxima de rellenedor depende esencialmente de la influencia del rellenedor sobre la fluidez de la solución de hilatura, pero no de la concentración absoluta del polímero. Por consiguiente, utilizando un polímero de peso molecular realmente elevado en un disolvente pobre, la concentración polimérica, necesitada de su condición de hilable, puede mantenerse baja, con lo que, cuando un rellenedor se dispersa en la solución de hilatura, la proporción de peso rellenedor: polímero puede ser muy elevada. Debido a que el disolvente de hilatura se extrae más tarde de la fibra hilada, se obtendrá una fibra con un contenido rellenedor elevado.

Es, por consiguiente, otra versión de esta invención la de proporcionar un procedimiento para la producción de fibras u otro artículo en forma distinta, que tenga un contenido rellenedor elevado, frecuentemente excediendo del 50% del peso de la fibra.

Los ejemplos siguientes demostrarán la invención:

EJEMPLO I.-

Se disolvió alcohol de polivinilo, teniendo un grado de polimerización de unos 1800, en caprolactan conteniendo el 3% de agente de humectación Aerosol OS a 160°C., para formar una solución conteniendo el 25% del polímero. La solución se expulsó verticalmente en el aire, a través de una placa provista de orificios, y mantenida a 165°C, estando provista de 6 orificios, de 1 mm de diámetro, a un ritmo de 6 cc por minuto. Las fibras fueron bobinadas a



una velocidad de 600 metros por minuto.

255 Las fibras fueron posteriormente lavadas sobre la bobina, con metanol, para extraer el caprolactan, dejando que despues se secaran al aire.

260 A continuación, las fibras fueron alargadas al calor, en una abertura de aire, a 220°C, hasta alcanzar una longitud de 3,8 veces su longitud original, dando como resultado una fibra dotada de una fuerza o resistencia a la tracción de 6,7 g/den, a una elongación de rotura de 5% y un filamento único denier de 1,68.

EJEMPLO II.-

265 Se disolvió alcohol de polivinilo, teniendo un grado de polimerización PD de unos 1800, en caprolactan a 142°C, para formar una solución al 20%. La solución se expulsó en el aire al ritmo de 2,5 cc/min., a través de una placa provista de orificios en número de 6, de un diámetro de 0,2 mm, y mantenida a una temperatura de 170°C. Las fibras se bobinaron a una velocidad de 1000 metros por minuto.

270

EJEMPLO III.-

275 Se disolvió alcohol de polivinilo conforme anteriormente en bencenosulfona amida a 160°C, para obtener una solución al 22%. Se expulsó el aire, a través de una placa provista de un solo orificio de 0,3 mm de diámetro, al ritmo de 0,5 cc por minuto, bobinandose a una velocidad de 1000 metros por minuto.

EJEMPLO IV.-

280 Se disolvió alcohol de polivinilo conforme anteriormente en trimetilol propano, para obtener una solución al 22%. La solución se calentó hasta 190°C, expulsandose despues al aire, a través de una placa provista de un solo orificio de 0,6 mm de diámetro, a un ritmo de 1,5 cc por minuto, bobinándose a la velocidad de 1000 metros por minuto.

285

EJEMPLO V.-

Se disolvió alcohol de polivinilo conforme anteriormente, en una mezcla de tiourea y agua, en la proporción (por peso) de 56 : 44 para formar una solución al 21%, que se mantuvo a 95°C.

La solución se expulsó al aire a un ritmo de 4,5 cc. por minuto, a través de una placa provista de 6 orificios, de 0,2 mm de diámetro, mantenida a una temperatura de 115°C. Las fibras se bobinaron sobre una bobina a la velocidad de 400 metros por minuto. Posteriormente se lavaron sobre la bobina con metanol, para eliminar los disolvente de hilatura, dejándolas secar al aire. A continuación se distendieron o alargaron al calor, a través de una abertura de aire, a 220°C, hasta alcanzar cuatro veces su longitud original, dando como resultado una fibra dotada de una resistencia a la tracción de 5,16 g/den a una elongación de rotura de 3,8% teniendo un filamento único denier de 0,8.

EJEMPLO VI.-

Se disolvió alcohol de polivinilo conforme anteriormente, en una mezcla de urea 77, agua 21, y el agente de humectación Aerosol MA 2 partes por peso, para obtener una solución al 23%. La solución se mantuvo a una presión de 2 atmósferas a 115°C, expulsándose al aire a un ritmo de 4,5 cc/min. a través de una placa provista de 6 orificios, de 0,2 mm de diámetro, que se mantuvo a 140°C.

Las fibras se bobinaron a una distancia de 150 cm de la placa, a una velocidad de 250 metros por minuto. A continuación se lavaron con metanol sobre la bobina, hasta eliminar los disolventes de hilatura, secándose y alargándose al calor hasta obtener una longitud 6,3 veces mayor, a una temperatura de 230°C, obteniéndose una producción de una



fibra dotada de una resistencia a la tracción de 8,4 g/den, una elongación de rotura de 4,3%, y un denier de fibra única de 1,36.

320

EJEMPLO VII.-

Se disolvió alcohol de polivinilo conforme anteriormente, en una mezcla de urea 77, agua 21,5 y Aerosol MA 1,5 partes por peso, para obtener una solución de una concentración al 23% por peso de polímero. La solución se mantuvo a 110°C, bajo una presión de 2 atmósferas, expulsándose al aire al ritmo de 18,6 cc/min., a través de una placa provista de 15 orificios, de 0,2 mm de diámetro, que se mantuvo a una temperatura de 140°C.

325

Las fibras se bobinaron a 150 cm de la placa, a una velocidad de 1200 metros por minuto. Después se lavaron sobre la bobina con metanol, para eliminar los disolventes de hilatura, dejándolas que se secaran en el aire.

330

A continuación se alargaron al calor, a través de una abertura de aire, a 230°C, hasta alcanzar una longitud 3,7 veces mayor que la original, obteniéndose como producción una fibra dotada de una resistencia a la tracción de 4,6 g/den a una elongación de rotura de 4,6%, y un denier de fibra única de 1,08.

335

EJEMPLO VIII.-

Se disolvió alcohol de polivinilo conforme al número 7 en una mezcla de dimetil sulfóxido y pentaeritritol, de una proporción por peso de 6 : 4, a la cual se añadió Aerosol MA al 1,5%. La concentración de polímero fue de 26,5% en la mezcla de disolvente, y la solución se mantuvo a 150°C. Se expulsó al aire al ritmo de 4,5 cc/min., a través de una placa provista de 6 orificios, de 0,6 mm de diámetro, mantenida a 160°C, y bobinándose a una distancia de 150 cm

340

345



de la placa, a una velocidad de 500 metros por minuto.

350

Las fibras se lavaron a continuación sobre la bobina, con alcohol, para eliminar los disolventes de hilatura, dejándolas secar al aire.

355

Posteriormente se alargaron al calor, a 220°C, a través de una abertura de aire, hasta alcanzar 3,25 veces su longitud original, dando como resultado una fibra dotada de una resistencia a la tracción de 5,32 g/den y elongación de rotura 4,4%.

EJEMPLO IX.-

360

Se disolvió alcohol de polivinilo conforme anteriormente, en una mezcla de dimetil sulfóxido y pentaeritritol, en la proporción de 6 : 4, añadiéndose ácido bórico, 0,3% por peso. La concentración de polímero en la mezcla disolvente fue 21,5% por peso, y la solución se mantuvo a 150°C. Posteriormente se expulsó el aire, al ritmo de 4,5 cc/min, mediante una placa provista de 6 orificios, de 0,6 mm de diámetro.

365

Las fibras se bobinaron a un ritmo de 80 m/min. Posteriormente, se extrajo el dimetil sulfóxido sobre la bobina con acetona, durante una hora, dejándolas secar al aire.

370

Después las fibras fueron tratadas al calor, a 130°C, durante una hora. Se lavaron después con agua fría y se secaron sobre carretas o devanaderas, y se alargaron directamente al calor, hasta alcanzar una longitud 7,7 veces mayor que la original, dando como resultado unas fibras dotadas de una resistencia a la tracción de 9,7 g/den y una elongación de rotura de 3,8%.

375

EJEMPLO X.-

Se disolvió alcohol de polivinilo en una mezcla de dimetil sulfóxido (6 partes), y pentaeritritol (4 partes), añadiéndose 0,4 % por peso de ácido bórico. La concentra-



3.0 ción de polímero en la mezcla disolvente fue de 19%, y la solución se mantuvo a 150°C. Se expulsó al aire al ritmo de 6 cc/min., a través de una placa provista de 6 orificios, de 0,6 mm de diámetro, manteniéndose la citada placa a una temperatura de 140°C.

385 Las fibras se bobinaron a una velocidad de 120 metros por minuto, a una distancia de 150 cm de la placa. Después se extrajeron con acetona, se secaron y se calentaron sobre la bobina durante 2 horas, a 130°C, en un horno. A continuación se lavaron sobre la bobina con agua
390 fría, y la bobina se colocó en acetona. Las fibras se extrajeron por encima de la bobina e, inmediatamente, se alargaron al calor, a 220°C, para obtener una producción de fibra dotada de una resistencia a la tracción de 10,4 g/den, y una elongación a la rotura de 3,6%.

395 EJEMPLO XI.-

Se disolvió un cloruro de polivinilo de elevado peso molecular, dotado de un valor K de 65 + 2 conocido como Solvic 239 en una mezcla de caprolactan 81, cyclohexanona 18, y un estabilizador di-N-Octiltin, conocido como Advans-
400 tab 17 M una parte por peso, para obtener una solución conteniendo el 26% de polímero.

La solución se mantuvo y extrajo a 110°C, al ritmo de 1,5 cc/min., a través de una placa provista de 6 orificios, de 0,2 mm de diámetro.

405 Las fibras se bobinaron a una velocidad de 270 m/min. a una distancia de 150 cm de la placa de orificios.

Las fibras se lavaron sobre la bobina con metanol, y se secaron.

410 A continuación se alargaron al calor, a 110°C, hasta alcanzar una longitud 4 veces mayor que la original, dando como resultado una fibra realmente blanca, dotada de



una resistencia a la tracción de 3,3 g/den, a una elongación de rotura de 7,2%, y un denier de filamento único de 0,59.

415 EJEMPLO XII.-

Se disolvió cloruro de polivinilo, conforme al apartado 11, en una mezcla de caprolactan 86, ciclohexanona 12, y advanstab 17M, 2 partes por peso, para obtener una solución de un contenido en polímero del 30%. La solución se mantuvo a 110°C, expulsándose después al aire, a un ritmo de 3 cc/min., a través de una placa provista de 15 orificios, y mantenida a 115°C, siendo 0,2 mm el diámetro de los orificios.

425 Las fibras se bobinaron a 150 cm de la placa, al ritmo de 250 metros por minuto. Se lavaron sobre la bobina, primero con agua y después con metanol, dejando que se secaran a continuación.

430 Después se alargaron al calor, a través de una abertura de aire, mantenida a 115°C. hasta alcanzar una longitud igual a 5 veces la original, obteniéndose fibras dotadas de una resistencia a la tracción de 3,5 g/den, a una elongación a la rotura de 12,5%, y un denier de fibra única de 0,5.

EJEMPLO XIII.-

435 Se disolvió un copolímero poliacrilonitrilo de grado de fibra, conocido como Nyma-B, en una mezcla conteniendo DMF 68, urea 30, y β -dimetil amino proprionitrilo 2 partes por peso, para obtener una solución, con una concentración de polímero de 24%, a 125°C. La solución se expulsó al aire, al ritmo de 9 cc/min., a través de una placa provista de 15 orificios, de 0,2 mm de diámetro, y mantenida a 155°C.

440 Las fibras se bobinaron a una velocidad de 100 m/min. a una distancia de 150 cm de la placa. Posteriormente se



lavaron con metanol sobre la bobina, y se secaron al aire.
445 Después se alargaron al calor, a 136°C, hasta alcanzar una longitud igual a 7,6 veces la original, dando como resultado unas fibras dotadas de una resistencia a la tracción de 4 g/den, a una elongación a la rotura de 7,3%, y un denier de fibra única de 0,97.

450 EJEMPLO XIV.-

Se disolvió un copolímero poliacrilonitrilo de grado de fibra, conforme a lo expuesto en el ejemplo 13, para obtener una solución de polímero de 24,5%, en una mezcla conteniendo dimetil sulfóxido 79, urea 19,5, y glicol de polietileno (DP 200) 1,5 partes por peso. La solución se mantuvo y se hiló a 105°C al aire, a través de una placa provista de 15 orificios, de 0,2 mm de diámetro, a un ritmo de 9 cc por minuto. Las fibras fueron bobinadas 150 cm de la placa, a una velocidad de 160 m/min. Después fueron lavadas en benceno, butanol y agua, sobre carretes o devanaderas, alargándose a continuación al calor, hasta alcanzar una longitud igual a 3 veces la original, a 140°C., aflojándose a 170°C, hasta obtener unas fibras dotadas de una resistencia a la tracción de 2,7 g/den, y una elongación de rotura de 15,9%.

465

EJEMPLO XV.-

Se disolvió un copolímero poliacrilonitrilo de grado de fibra, conforme a lo expuesto en el ejemplo 13, para obtener una solución de 24,5% en polímero, en una mezcla conteniendo dimetil sulfóxido 85, $MgCl_2 \times 6 H_2O$ 14, y glicol de polietileno (DP 200) 1 parte. La solución se mantuvo a 105°C, y se expulsó a través de una placa, a una temperatura de 100°C, al aire, a un ritmo de 6 cc por minuto, teniendo la placa 15 orificios, de 0,2 mm de diámetro.

470

320985 2

4.5 Las fibras se bobinaron 150 cm de la placa, a una ve-
locidad de 600 m/min. Posteriormente se lavaron en butanol,
seguido de benceno, y se alargaron al calor, hasta alcanzar
una longitud igual a 1,6 veces la original, a 80°C, obte-
niéndose una fibra dotada de una resistencia a la tracción
480 de 2 g/den, a una elongación a la rotura de 26%, y un de-
nuer de fibra única de 1,67.

EJEMPLO XVI.-

Se disolvió una muestra de polipropileno, dotado de
una viscosidad intrínseca (η) = 6, que utilizando la fór-
mula (η) = $1.1 \times 10^{-4} M^{0.78}$ se calcula tener un peso mole-
485 cular de promedio de viscosidad de por encima de un millón,
para obtener una solución al 11,5% en naftaleno a 165°C.
La solución se expulsó al ritmo de 1 cc/min. a través de
una placa provista de un solo orificio, de 0,6 de diámetro,
490 mantenida a una temperatura de 165°C, y bobinándose a una
velocidad de 1000 m/min.

EJEMPLO XVII.-

Se disolvió una muestra de polipropileno, conforme al
ejemplo 16, en naftaleno a 180°C, para proporcionar una so-
495 lución de hilatura con un contenido de polímero de 11,5%.
La solución se expulsó al ritmo de 3,6 cc/min., a través de
una placa provista de 20 orificios, de 0,2 mm de diámetro,
y mantenida a 170°C.

Las fibras se bobinaron sobre bobinas, a la velocidad
500 de 250 m/min. Posteriormente se lavaron con éter de gasoli-
na sobre la bobina, hasta eliminar el disolvente de hila-
tura.

EJEMPLO XVIII.-

Se disolvió una muestra de polipropileno, conforme al
ejemplo 16, en p-dicloro-benceno a 130°C, hasta obtener una
505 solución al 13%, expulsándose al ritmo de 0,5 cc/min, a

320985

20



través de una placa, mantenida a 130°C, y provista de un solo orificio de 2 mm de diámetro. La fibra se bobinó a la velocidad de 1500 m/min.

510

EJEMPLO XIX.-

515

Se disolvió una muestra de polipropileno, conforme al ejemplo 16, en una mezcla, en la proporción 1 : 1 de naf-taleno y cera de parafina (m.pt. 70°C = punto de fusión), a la temperatura de 175°C, para obtener una solución de fi-
latura con un contenido de polímero al 17%. La solución se expulsó al ritmo de 9 cc/min., a través de una placa, man-
tenida a 175°C, provista de 6 orificios, de 0,8 de diáme-
tro. Las fibras se bobinaron sobre las bobinas, a la velo-
cidad de 400 m/min, lavandose en éter de gasolina, sobre
las bobinas, y secandose después.

520

525

Se alargaron al calor, a 125°C, hasta alcanzar una longitud igual a nueve veces la original, obteniéndose una fibra con una resistencia a la tracción de 7 g/den, a una elongación de rotura de 17%, y un denier de filamento úni-
co de 0,72.

EJEMPLO XX.-

530

535

Una muestra de polipropileno, conforme al ejemplo 16, se disolvió en una mezcla de 88 partes de para-dicloro-benceno, 10 partes de cera de parafina y Aerosol Ma dos partes, para obtener una solución de filatura con un con-
tenido de polímero al 16%, a 170°C. La solución se expulsó verticalmente, al ritmo de 9 cc por minuto, a través de una placa provista de seis orificios, de 0,6 de diámetro, y mantenida a una temperatura de 170°C. Las fibras se bobi-
naron sobre bobinas, a una distancia de 150 cm de la placa de orificios, a la velocidad de 200 m/min. Se lavaron con éter de gasolina sobre la bobina, hasta eliminar los di-



540 solventes de filatura, se secaron y se alargaron al calor, a través de una abertura de aire, a 125°C, hasta alcanzar una longitud 8 veces mayor que la original, obteniéndose unas fibras dotadas de una resistencia a la tracción de 7,4 g/den, a una elongación de rotura de 20% y un denier de fibra única de 2,14.

EJEMPLO XXI.-

545 Se disolvió una muestra de polietileno, conocido como polietileno AC-X cuyo peso molecular viene dado en la fabricación como de 1 a 3 millones, en naftaleno a 180°C., para obtener una solución de hilatura, dotada de un contenido de polímero al 3%. La solución se expulsó al ritmo de 0,5 cc/min., a través de una placa mantenida a la temperatura de 180°C, provista de un solo orificio, de 0,6 de diámetro. La fibra se bobinó a la velocidad de 800 m/min.

550

EJEMPLO XXII.-

555 Se disolvió una muestra de polietileno, conforme al ejemplo 21, en una mezcla 3 : 1 de naftaleno y azufre, a una temperatura de 150°C, para proporcionar una solución de filatura dotada de un contenido de polímero de 2,75%. La solución se expulsó al ritmo de 2 cc/min. a través de una placa mantenida a 170°C, provista de un solo orificio, de 0,6 mm de diámetro.

560

La fibra se bobinó a la velocidad de 200 m/min. Después de extraer el naftaleno lavando con éter de gasolina, la fibra que quedó tuvo un contenido rellenador de azufre del 90% de su peso.

565

EJEMPLO XXIII.-

Se disolvieron 3 partes de polietileno de elevado peso molecular, conforme al ejemplo 21, a una temperatura de 150°C, en 97 partes de naftaleno, añadiendo después 5,5 partes de negro de humo (50% comp.), dispersándolo finalmen-



5.) te. La solución se expulsó al ritmo de 2,5 cc/min., a través de una placa mantenida a la temperatura de 158°C, provista de un solo orificio, de 2 mm de diámetro.

La fibra se bobinó a la velocidad de 200 m/min.

575 Después de extraer el baftaleno, lavando con éter de gasolina, la fibra tuvo un contenido rellenedor de carbón del 64%, siendo eléctricamente conductor.

EJEMPLO XXIV.-

580 Se disolvió alcohol de polivinilo, conforme el ejemplo 1, en una mezcla 6 : 4 de dimetil sulfóxido y pentaeritritol, a 150°C., proporcionando una solución de filatura del 25,5% en polímero. En esta solución se dispersó una resina de intercambio de ión, conocida con el nombre de Dowex 50, de un tamaño de partículas entre 200 y 400 de malla. El peso añadido de la resina de intercambio de iones
585 fue de 28% del correspondiente al polímero. La solución se extrajo al ritmo de 5,1 cc/min., a través de una placa mantenida a la temperatura de 150°C, provista de 6 orificios, de 0,8 mm de diámetro, y las fibras se bobinaron a 150 cm por debajo de la placa de orificios, al ritmo de 120 m/min.

590 Las fibras se lavaron sobre la bobina con una solución de sulfato sódico, dejando después que se secaran al aire.

595 A continuación se trataron al calor sobre la bobina, a 130°C, durante una hora en un horno, después de lo cual el sulfato sódico de adherencia fue eliminado con agua pura y secado. Después se alargaron al calor hasta doblar su longitud original, a 180°C, obteniéndose una fibra con una especie de cuentas o perlas de intercambio de iones encajadas en ella, las cuales componían el 28% del peso de la
600 fibra.

320985



NOTA 7 Descrito suficientemente lo que antecede sólo resta señalar que en la presente invención lo que se declara propio y nuevo de la Entidad solicitante es lo contenido en las siguientes

605

REIVINDICACIONES

610

1 - Un método para la preparación de fibras obtenido de polímeros termosensitivos caracterizados porque estos requieren un compuesto de bajo peso molecular y mezcla de compuestos para plastificación o disolución, con objeto de que el citado polímero adquiera la propiedad de hilable, a través de placas provistas de orificios, sin que experimente una excesiva degradación o descoloración.

615

2 - Un método para la preparación de fibras conforme a la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto de bajo peso molecular, o la mezcla de compuestos de bajo peso molecular, se selecciona en forma tal que disolverá al polímero a una temperatura por debajo de la de descomposición del mismo; y que no sea miscible, o que lo sea tan solo parcialmente con el polímero, a alguna otra temperatura inferior.

620

625

3 - Un método para la preparación de fibras conforme a la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza una solución homogénea de dos o más compuestos de bajo peso molecular, que puede disolver al polímero por debajo de su temperatura de descomposición, y que experimentará la fase de separación en presencia del polímero, a una temperatura



inferior a la temperatura de disolución del polímero, e.
dos o más fases de diferentes composiciones con respecto
a los componentes de bajo peso molecular; con lo que se
630 origina que el polímero se concentre preferentemente en una de la fase.

4 - Un método para la preparación de fibras, conforme a la reivindicación 1, caracterizado porque un descenso en la temperatura, tan solo origina que el polímero se desprenda de su solución, en un flujo de solución de polímero
635 fino, formando una fibra.

5 - Un método para la preparación de fibras conforme a la reivindicación 1, caracterizado por emplearse en el mismo soluciones con concentraciones de polímero, entre
640 2,5 y 33%, sin la utilización de un baño de coagulación o una cámara de evaporación de disolventes, con anterioridad a la disposición de las fibras sobre las bobinas.

6 - Un método para la preparación de fibras, según reivindicaciones de 1 a 5 caracterizado por emplearse soluciones de concentraciones de polímero, entre 2,5 y 33% ,
645 sin extraer una parte considerable del disolvente, con anterioridad a la disposición de las fibras sobre carretes o rodillos de transporte.

7 - Un método según reivindicaciones de 1 a 6 caracterizado por emplearse soluciones de alcohol de polivinilo,
650 partiendo de concentraciones de polímero entre 5 y 30%, sin utilizar ni un baño de coagulación ni una cámara de evaporación de disolventes.

8 - Un método conforme a la reivindicación 7 caracterizado porque se toma la fibra hilada a velocidades de bobinado que exceden a los 50 metros por minuto.

9 - Un método según reivindicación de 1 a 8 caracterizado por emplear poliacrilonitrilo o copolímero de acrilonitrilo, conteniendo por lo menos el 85% de acrilonitrilo,



6) partiendo de soluciones de polímero o una concentración entre el 5 y el 30%, sin utilizar ni un baño de coagulación ni una cámara de evaporación de disolventes, con anterioridad a que las fibras se lleven a las bobinas o cilindros de transporte.

665 10 - Un método según reivindicación 9 caracterizado por el empleo de fibras de poliacrilonitrilo o copolímeros de acrilonitrilo, conteniendo por lo menos el 85% de acrilonitrilo, dejando que la fibra se bobine a una velocidad de por lo menos 50 metros por minuto.

670 11 - Un método según reivindicación de 1 a 10 caracterizado por el empleo de fibras con poliolefinas teniendo un peso molecular que ~~exceda~~ exceda de 750,000, sin utilizar un baño de coagulación ni una cámara de evaporación de disolventes, con anterioridad a que las fibras se lleven a las bobinas o a los cilindros de transporte.

675 12 - Un método conforme a la reivindicación 11 caracterizado porque las velocidades de bobinado exceden a los 50 metros por minuto.

680 13 - Un método según reivindicación de 1 a 12 caracterizado por el empleo de fibras con contenidos rellenos sólidos, excediendo del 10% del peso total de la fibra, sin utilizar baño de coagulación ni cámara de evaporación de disolventes.

685 14 - UN MÉTODO PARA LA PRODUCCIÓN DE FIBRAS OBTENIDAS DE POLÍMEROS TERMOSENSITIVOS.

320985 24



Todo según va descrito en esta memoria que consta de veinticuatro hojas foliadas y escritas por una sola cara con un total de seiscientas ochenta y nueve líneas.

Madrid, 20 diciembre 1965.

p.a.