

336176



PATENTE DE INVENCION

SC 2850

Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento de obtención de filamentos textiles y películas de polioxifenileno "

.==.==.==.==.==.

Solicitante: SOCIETE RHODIACETA, entidad francesa, residente en 21, rue Jean-Goujon, Paris, Francia.

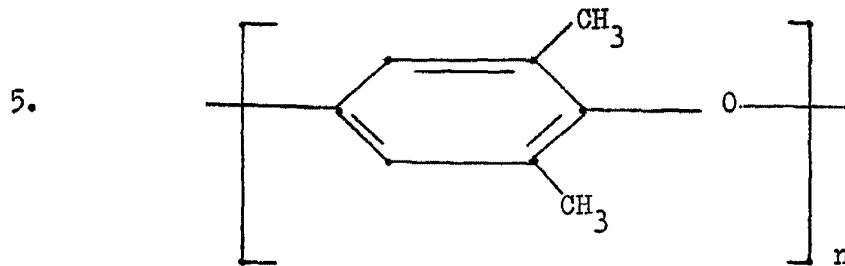
.==.==.==.==.==.

5. El invento se refiere a nuevas composiciones a base de polioxifenilenos y un disolvente. Se relaciona igualmente con un procedimiento de conformación que utiliza estas composiciones y con los hilos y fibras textiles, así como las películas, resultantes de las mismas.

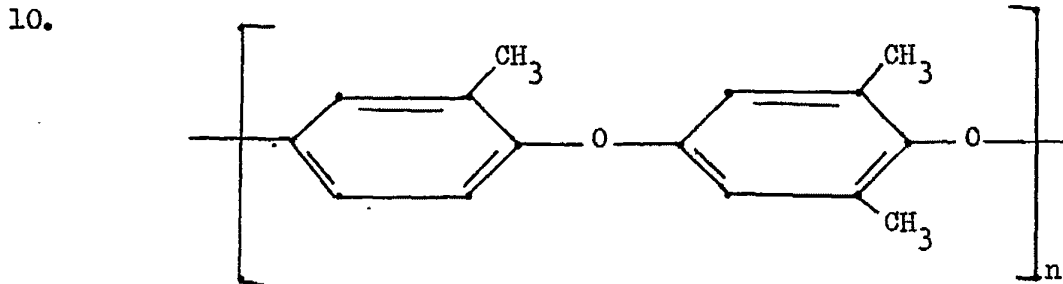
336176



Por polioxifenilenos se entienden principalmente polímeros que presentan la unidad de recurrencia:



o eventualmente:



15. Pueden comprenderse igualmente los homólogos de estos polímeros en los cuales al menos uno de los radicales metilo es reemplazado por un sustituyente monovalente seleccionado del grupo formado por hidrógeno y radicales hidrocarbonados inferiores, distintos de metilo.

20.

Conocida es ya la forma de preparar tales polímeros y utilizarlos como materia plástica por moldeado o por extrusión.

25. Sabido es igualmente que pueden disolverse estos polímeros en los hidrocarburos clorados tales como cloroformo, dicloroetileno, tricloroetileno, hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno, así como tetrahidrofurano y piridina.

30. Se ha referido con frecuencia que era posible obtener hilos y fibras textiles, así como películas, a



-336176

- partir de soluciones de polioxifenilenos en un disolvente apropiado, pero, en cuanto se alcanza a la solicitante, tales artículos no han sido realizados jamás; por otra parte, los disolventes de tal polímero, conocidos hasta ahora y mencionados anteriormente, poseen un poder disolvente muy escaso, que da lugar a soluciones de concentración insuficiente para permitir la conformación, en particular la filatura, de este polímero en buenas condiciones explotables industrialmente y, por ende, la obtención de artículos de características comercialmente válidas.

- Se ha mencionado igualmente que pueden disolverse polioxifenilenos de bajo peso molecular y de viscosidad intrínseca inferior a 0,25 dl/g en disolventes aromáticos o alifáticos entre los cuales merece citarse el sulfuro de carbono, pero estos polímeros tienen un peso molecular demasiado bajo y proporcionan soluciones de viscosidad demasiado escasa para poder ser hilados. Por otra parte, si se disuelven polioxifenilenos de peso molecular más elevado en sulfuro de carbono, se obtienen soluciones que pueden ser extrusionadas, pero las hebras obtenidas presentan cualidades mecánicas muy débiles que no permiten un estiramiento ulterior. Las hebras obtenidas son más inutilizables directamente y es imposible conferirlos cualidades textiles, por estiramiento, como se hace de ordinario con las fibras sintéticas. Además, el sulfuro de carbono es un disolvente demasiado explosivo para que su utilización pueda preverse industrialmente, como único constituyente de un disolvente.



336176

Se han descubierto ahora, y ello constituye el objeto del presente invento, nuevas composiciones que comprenden un polioxifenileno de viscosidad intrínseca de al menos 0,35 dl/g medida a 25°C en cloroformo, y de punto de reblandecimiento de por lo menos 250°C, y un disolvente constituido por una mezcla que contiene de 30 a 75% en peso de sulfuro de carbono y 70 a 25% de un hidrocarburo inferior halogenado.

El invento se relaciona también con un procedimiento de conformación de estos polioxifenilenos, caracterizado por el hecho de que conforma una solución de este polímero en un disolvente constituido por una mezcla que contiene de 30 a 75% en peso de sulfuro de carbono y 70 a 25% de un hidrocarburo inferior halogenado, que se elimina a continuación el disolvente por evaporación o por desplazamiento por medio de un baño coagulante y que por último se estiran eventualmente los artículos así obtenidos.

El invento se refiere por último a los artículos conformados tales como hilos y fibras textiles o películas de polioxifenileno de buenas propiedades mecánicas, que presentan una resistencia a la ruptura de al menos 2 g. por denier y una contracción al agua hirviendo que no sobrepasa un 3%, así como a las mercancías que contienen dichos artículos.

Entre los hidrocarburos inferiores halogenados que convienen a la realización del presente invento, se utilizan con preferencia hidrocarburos clorados y, en particular, cloruro de metileno, cloroformo y dicloroetileno. La mezcla disolvente según el invento



5. posee, con respecto a los polioxifenilenos, un poder disolvente netamente superior al de los hidrocarburos halogenados solo que no permiten obtener soluciones de concentración superior al 15% de polioxifenileno, en tanto que se obtienen soluciones de concentración que alcanza e incluso sobrepasa fácilmente el 25% del citado polímero en la mezcla disolvente según el invento.

10. Cuando se desea utilizar las composiciones de polímero y disolvente según el invento para la conformación de hilos, fibras o películas, se emplea un polioxifenileno que presenta una viscosidad intrínseca, medida en el cloroformo a 25°C, de al menos 0,35 dl/g, por ejemplo de 0,40 a 0,60 dl/g e incluso más, y un punto de reblandecimiento de al menos 250°C.

15. La disolución puede efectuarse por simple agitación de la mezcla polímero-disolvente a temperatura ordinaria y a presión ordinaria. Puede acelerarse mediante aumento de la temperatura, aunque por lo general se prefiere evitar el caldeo dada la gran volatilidad del disolvente utilizado según el invento. Si se desea, puede igualmente añadirse a esta solución diferentes cargas tales como pigmentos, colorantes o diversos adyuvantes destinados a modificar las características de los artículos que se desea obtener.

20. Puede extrusionarse la solución obtenida, a través de los orificios de una hilera, por medios conocidos, en particular por hilatura en seco, o por hilatura húmeda, para obtener hilos, fibras o películas.

25. Puede utilizarse cualquier instalación de hilandería

30.

336176



- apropiada tal como, en hilatura en seco por ejemplo, una simple célula de hilatura vertical, con, eventualmente, circulación de la atmósfera evaporatoria, ya sea en el mismo sentido o a contracorriente en relación con el recorrido de los filamentos, o una célula que permita la recuperación directa del disolvente por circulación en circuito cerrado de la atmósfera evaporatoria que, cuando está cargada con vapores de disolvente, pasa por una parte enfriada de la célula en la cual se desembaraza de su disolvente, y después por una parte caliente donde es recalentada antes de introducirse de nuevo cerca de la hilera. Cuando se opera por hilatura húmeda, se utiliza como baño coagulante un líquido mezclable al disolvente, pero que no disuelva el polímero, especialmente una cetona (acetona por ejemplo) o un alcohol inferior (alcohol metílico o etílico, por ejemplo).

- Del mismo modo, puede hacerse deslizar la solución sobre una superficie, extenderla y dejar que se evapore el disolvente para la obtención de una película.

- Los hilos y películas así obtenidos pueden estirarse a continuación para mejorar sus cualidades mecánicas. Pueden tensarse, bien sea a temperatura ordinaria o bien en agua hirviendo o en vapor, o incluso en calor seco -por ejemplo sobre una placa-, una proyección o en un bloque caldeados a temperaturas que pueden variar en grandes límites, que pueden alcanzar e incluso sobrepasar los 150°C. Si se desea obtener hilos de buenas calidades textiles, es por lo general

- 7 -
336176 2



5. conveniente estirar los hilos a un grado de por lo menos 2 y una temperatura de al menos 100°C . También puede someterse a los hilos y películas a todos los tratamientos últimos deseados tales como tratamientos térmicos en estado relajado o bajo tensión para mejorar aún más las cualidades mecánicas de estos artículos.

10. De este modo pueden obtenerse hilos de resistencia de ruptura muy interesante que pueden alcanzar 2 g e incluso 3 g por denier o más, con contracciones en agua hirviendo que no sobrepasan un 3% en la mayoría de los casos.

15. En el curso de su conformación, los artículos así obtenidos son desembarazados de la mayor parte de su disolvente, ya sea por evaporación o bien por baño coagulante y lavado. Pese a estas diferentes operaciones, puede quedar en los artículos terminados una escasa cantidad del disolvente que haya servido para su conformación, por ejemplo en estado de trazas, sin que ello perjudique particularmente sus características.

20. Los artículos según el invento presentan buenas cualidades mecánicas y una excelente resistencia a los agentes químicos en medio acuoso, tales como los ácidos y las bases, débiles y fuertes, y los detergentes. Resisten a las temperaturas en una gama muy elevada, que oscila de -170°C hasta aproximadamente 200°C e incluso más. Son por tanto muy interesantes para los empleos industriales, en particular en

25. la industria química.

30.



336176

Los ejemplos siguientes, en los cuales las partes son en peso y las viscosidades intrínsecas medidas a 25°C en clorofórmico, se facilitan a título indicativo y no limitativo para ilustrar el invento.

5. Ejemplo 1

Se mezcla:

- 25 partes de polioxi (dimetil-2,6 fenileno-1,4) de viscosidad intrínseca de 0,50 dl/g y de temperatura de reblandecimiento de 300°C
- 40 partes de sulfuro de carbono
- 35 partes de cloroformo.

10. Se agita esta mezcla a temperatura ordinaria y se obtiene una solución que puede ser transformada en hilos por hilatura en seco o húmeda.

15. Ejemplo 2

Se mezcla:

- 25 partes de polioxi (dimetil-2,6 fenileno-1,4) de viscosidad intrínseca de 0,50 dl/g de temperatura de reblandecimiento de 300°C
- 37,5 partes de sulfuro de carbono
- 37,5 partes de dicloroetileno

20. Se agita esta mezcla a temperatura ordinaria hasta la disolución. Se obtiene una solución que se filtra y se extiende sobre una placa de vidrio, por medio de un cuchillo, siendo la distancia entre el cuchillo y la placa de 0,3 mm.

25. Se seca la película en una estufa ventilada hasta la eliminación casi completa del disolvente. Se

30.

- 9 -
336176



separa a continuación la película formada. Es flexible y presenta una buena resistencia a la rotura.

Ejemplo 3

Se mezcla:

5. - 24,75 partes de polioxi (dimetil-2,6 fenileno-1,4) de viscosidad intrínseca de 0,50 dl/g y de temperatura de reblandecimiento de 300°C
- 0,25 parte de óxido de titanio
10. -37,5 partes de sulfuro de carbono
- 37,5 partes de cloruro de metileno.

Se agita la mezcla durante 14 horas a temperatura ordinaria. Se obtiene una solución de una viscosidad de 1000 poises a 25°C que se filtra.

15. Se lleva esta solución a 42°C y se la conduce a la parte superior de un dispositivo corriente de hilatura en seco constituido por una hilera de 24 orificios de 0,08 mm de diámetro, provista de una garnición filtrante de tipo conocido, una célula de hilatura vertical de 3,50 m de alta y 60 mm de diámetro, cuyas paredes están caldeadas a 130°C por doble cubierta, para provocar la evaporación del disolvente, a la salida de la cual los filamentos son amontonados, y a continuación recogidos por un dispositivo de bobinado.
20. La atmósfera evaporatoria constituida por el aire ambiente circula por la célula de arriba abajo en el mismo sentido que el hilo con un volumen de 7,5 m³ por hora. El disolvente contenido en los gases procedentes de la célula es recuperado en una instalación apropiada según métodos conocidos.
- 25.
- 30.

336176

28



Se obtiene, a la velocidad de 125 m/ minuto, un hilo de 420 decitex (380 denieres) compuesto por 24 hebras de 17,5 decitex (16 denieres) cada una que presenta una resistencia de ruptura de 0,70 g/decitex (0,78 g por denier) y un alargamiento a la ruptura de 14,7%.

5. Una parte de este hilo se ha estirado en un grado de 2 en el aire a temperatura ordinaria; presenta una resistencia a la ruptura de 1,37 g/decitex (1,52 g/denier) y un alargamiento a la ruptura de 60%.

10. Se ha estirado una segunda parte del hilo procedente de la célula de hilatura en un grado de 1,29 en agua hirviendo. Presenta entonces una resistencia de ruptura de 0,84 g/decitex (0,93 g/denier), un alargamiento a la ruptura de 130% y una contracción residual en el agua hirviendo de un 3%.

15. Se ha estirado una tercera parte del hilo procedente de la célula de hilatura en un grado de 1,7 sobre una placa calentada a 60°C. Presenta una resistencia de ruptura de 1,51 g/decitex (1,68 g/denier), un alargamiento a la ruptura de 64% y una contracción en agua hirviendo de un 3%.

20. Se ha estirado una cuarta parte del hilo procedente de la célula de hilatura en un grado de 2,10 sobre una placa metálica caldeada a 100°C. Presenta en este caso un factor equivalente de 200 decitex (180 denieres), una resistencia de ruptura de 1,99 g/decitex (2,21 g/denier) un alargamiento a la ruptura de 50% y una contracción en agua hirviendo de 2,5%.

25. Se ha estirado una quinta parte del hilo

30.

336176



28 DE 1937

5. procedente de la célula de hilatura en un grado de 2,07 sobre una placa caldeada a 150°C. Se obtiene un hilo que presenta una resistencia a la ruptura de 1,86 g/decitex (2,07 g/denier), un alargamiento a la ruptura de 31% y una contracción en agua hirviendo de 0,5%.

Ejemplo 4

10. Una solución idéntica a la del ejemplo 3 es calentada a 55°C y extrusionada a través de una hilera de 24 orificios de 0,08 mm de diámetro, en una cámara evaporatoria de recuperación en circuito cerrado tal como la que se describe en la patente francesa 913 927 del 24 agosto 1942.

15. Regulando el volumen de la solución de hilatura de manera conveniente, se obtiene, a la velocidad de 125 m/minuto, un hilo de 440 decitex (400 denieres) que, después del estirado en un grado de 2 sobre una placa caldeada a 100°C, presenta una resistencia a la ruptura de 1,71 g/decitex (1,90 g/denier) y un alargamiento a la ruptura de un 50%.

20. Se ha estirado otra parte de este hilo de 440 dtx (400 denieres) en un grado de 9 sobre una placa caldeada a 230°C y presenta en este caso una resistencia a la ruptura de 3,40 g/decitex (3,78 g/denier) y un alargamiento a la ruptura de 25%.

25. Ejemplo 5

30. Una solución idéntica a la del ejemplo 3 es llevada a una temperatura de 48°C y extrusionada a través de una hilera de 24 orificios de 0,08 mm de diámetro, en un dispositivo de hilatura análogo al descrito en el ejemplo 3. Se obtiene un hilo compuesto de 24 he-

-12 -
336176



- bras de un factor equivalente global de 280 decitex (250 denieres). Varios de estos hilos se unen en cable y se tensan en un grado de 3 sobre una placa caldeada a 150°C. Los filamentos obtenidos presentan una resistencia a la ruptura de 2,84 g/decitex (3,16 g/denier) y un alargamiento a la ruptura de 23%.

Pueden ser cortados para la obtención de fibras.

Ejemplo 6

10. Se mezcla:
- 27,7 partes de polioxi (dimetil-2,6 fenileno-1,4) de viscosidad intrínseca de 0,50 dl/g y de temperatura de reblandecimiento de 300°C.
15. - 0,3 parte de óxido de titanio
- 43,2 partes de sulfuro de carbono
- 28,8 partes de cloruro de metileno.
- Se agita la mezcla a temperatura ordinaria hasta la obtención de una solución homogénea que no precisa filtración antes de la hilatura.
20. Se lleva esta solución a 47°C y se extrusiona en una célula de hilatura idéntica a la utilizada en el ejemplo 3, cuyas paredes son caldeadas a 110°C. La atmósfera evaporatoria constituida por el aire ambiente circula en la célula de arriba abajo en el mismo sentido que el hilo con un volumen de 15 m³ por hora y sale por debajo de la célula a una temperatura de 60°C.
25. Se obtiene, a la velocidad de 150 m/minuto,
30. un hilo de 767 decitex (690 denieres) compuesto por

336176



24 hebras que presentan una resistencia a la ruptura de 0,65 g/decitex (0,72 g/denier) y un alargamiento a la ruptura de 153%.

5. Se ha estirado este hilo en un grado de 6 sobre una placa caldeada a 230°C. Presenta en este caso un factor equivalente de 64,4 decitex (58 denieres) con una resistencia a la ruptura de 2,56 g/decitex (2,85 g/denier) y un alargamiento a la ruptura de 27,7%.

10. Ejemplo 7

Una solución idéntica a la del ejemplo 3 se ha hilado en la misma célula de hilatura que se indica en este ejemplo, pero con una temperatura de paredes de 110°C y una velocidad de circulación de la atmósfera evaporatoria de 15 m³ por hora.

15.

Se obtiene, a la velocidad de 350 m/minuto, un hilo de 410 decitex (370 denieres) de resistencia a la ruptura de 0,79 g/decitex (0,88 g/denier) y de un alargamiento a la ruptura de 180%.

20.

Se estira este hilo en un grado de 7,5 sobre una placa caldeada a 240°C. Presenta entonces un factor equivalente de 54,4 decitex (49 denieres), una resistencia de ruptura de 2,84 g/decitex (3,15 g/denier) y un alargamiento a la ruptura de 39%.

25.

Ejemplo 8

Se mezcla:

30.

- 29,7 partes de polioxi (dimetil-2,6 fenileno-1,4) de viscosidad intrínseca de 0,50 dl/g y de temperatura de reblandecimiento de 300°C



- 336176

- 0,3 parte de óxido de titanio
- 42 partes de sulfuro de carbono
- 28 partes de cloruro de metileno.

5. Se agita la mezcla a temperatura ordinaria y se obtiene una solución homogénea que no necesita filtración antes de la hilatura.

Se lleva esta solución a 47°C y se extrusiona en las mismas condiciones que en el ejemplo 6.

10. Se obtiene, a la velocidad de 300 m por minuto, un hilo de 560 decitex (505 deniers) de resistencia a la ruptura 0,82 g/decitex (0,91 g/denier) y de un alargamiento a la ruptura de 186%.

15. Se estira este hilo en un grado de 6 sobre una placa caldeada a 230°C. El hilo obtenido, de un factor equivalente de 86,6 decitex (78 denieres), presenta una resistencia a la ruptura de 2,07 g/decitex (2,3 g/denier) y un alargamiento a la ruptura de 32%.

Ejemplo 9

20. Se repite el ejemplo 7, pero con una velocidad de bobina del hilo a la salida de la célula de hilatura de 250 m/minuto.

25. Se obtiene un hilo de 556 decitex (500 deniers) de resistencia a la ruptura de 0,74 g/decitex (0,82 g/denier) y de un alargamiento a la ruptura de 165%.

30. Se estira una parte de este hilo en un grado de 12,2 sobre una placa caldeada a 230°C. El hilo obtenido posee un factor equivalente de 45,5 decitex (41 denieres), una resistencia a la ruptura de 2,64

336176



g/decitex (2,93 g/denier) y un alargamiento a la ruptura de un 25%.

Se estira una segunda parte de este hilo en un grado de 10,8 sobre una placa caldeada a 240°C.

5. El hilo obtenido, es un factor equivalente de 51,1 decitex (45 denieres) presenta una resistencia a la ruptura de 2,89 g/decitex (3,21 g/denier) y un alargamiento a la ruptura de 29%.

Ejemplo 10

10. Se disuelve por agitación durante 14 horas:
- 20 partes de polioxi (dimetil-2,6 fenileno-1,4) de viscosidad intrínseca de 0,50 dl/g y de temperatura de reblandecimiento de 300°C.

15. - 40 partes de sulfuro de carbono
- 40 partes de cloruro de metileno.

La solución obtenida es filtrada y después extrusionada a través de una hilera de 200 orificios de 0,10 mm en un baño coagulante compuesto de una mezcla de metanol, sulfuro de carbono y cloruro de metileno.

20. Los filamentos que salen del baño coagulante son lavados a contracorriente con metanol, y después con agua.

25. Después del lavado, los filamentos son tensados en caliente. Presenta buenas propiedades mecánicas.

Según los ejemplos anteriores, se observa que puede obtenerse fácilmente, determinando convenientemente las condiciones de hilatura y tensado, un hilo

- 30.



de resistencia en seco de 2 g/denier y más, y de contracción insignificante en agua hirviendo, que no excede por lo general de un 3%, hilo que no se había obtenido hasta ahora con polioxifenilenos.

5.

- N O T A -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con el número PV. 47666 de 28 de enero de 1966 acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por veinte años en España sobre: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE FILAMENTOS TEXTILES Y PELICULAS DE POLIOXIFENILENO", caracterizándose por lo siguiente:
- 1.-Procedimiento de obtención de filamentos textiles y películas de polioxifenileno, caracterizado porque comprende disolver en al menos una etapa, un polioxifenileno de viscosidad intrínseca, medida a 25°C en cloroformo, de al menos 0,35 dl/g y con preferencia, al menos, del orden de 0,40 a 0,60 dl/g y de punto de reblandecimiento de, al menos 250°C en un disolvente constituido por una mezcla que contiene 30 a 75% de sulfuro de carbono y 70 a 25% de un hidrocarburo inferior halogenado, eliminar
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



el disolvente por un medio conocido y estirar los filamentos y las películas obtenidas.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se elimina el disolvente por evaporación.

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución se extrusiona en un baño coagulante miscible con el disolvente, pero no disuelva al polímero.

15. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2 caracterizado porque el hidrocarburo inferior halogenado se selecciona del grupo que comprende cloruro de metileno, cloroformo y dicloroetileno.

20. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores caracterizados porque el estirado se efectúa en un grado de al menos 2.

25. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el estirado se efectúa al menos a 100°C.

7.- "Procedimiento de obtención de filamentos textiles y películas de polioxifenileno", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25. Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 DE 1967

SOCIETE RHODIACETA
J. GOMEZ / C^o y M^o DE I
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz