

375147

PATENTE DE INVENCION

Ref. 1481

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE 608
SUBCLASE f



Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento de fabricación de fibras y películas
que contienen cloruro de polivinilo.

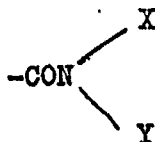
Solicitante: KOHJIN Co. Ltd.,
entidad japonesa, residente en
nº 1-1, 1-chome, Shimbashi,
Minato-ku, Tokyo, Japón.

Esta invención proporciona fibras y películas que contienen cloruro de polivinilo, parte por lo menos del cual está injertado en un polímero soluble en agua, y alcohol polivinílico como constituyentes principales, hallándose presentes ambos constituyentes en

5.



forma continua, conteniendo también un polímero
 tiene en sus cadenas laterales moleculares un radical
 amido de la siguiente fórmula general:



5. en la que X e Y representan respectivamente una forma seleccionada entre el grupo consistente en hidrógeno, alquilo y derivados alquílicos.

10. Esta invención se relaciona con nuevas fibras y películas que contienen cloruro de polivinilo injertado por lo menos parcialmente en un polímero soluble en agua (el cloruro de polivinilo se abreviará en adelante como PVC) y alcohol polivinílico (que se abreviará en adelante como PVA) como principales constituyentes y, al mismo tiempo, que contienen polímeros dotados de radical amido, y con un método de fabricación de estas nuevas fibras y películas.
- 15.

20. Un método de fabricación de la fibra consistente en PVC y PVA, de buena estabilidad térmica y excelentes propiedades de teñido, ha sido ya descrito en la patente estadounidense nº 3.11.370 (concedida el 19 de noviembre de 1.963). El método se caracteriza principalmente por producir un dope hilable y estable mediante adición de PVA como matriz a la emulsión de PVC, por lo menos parcialmente injertada en PVA, con partículas de un diámetro inferior a 500 angstrom y con una viscosidad inferior a 200 centipoises (cp).
- 25.

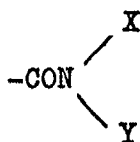
375147

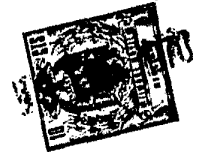


-3-

- Aunque la idea técnica básica de este método era que para incrementar la estabilidad del dope hilable se añade previamente PVA (que es común con el constitutivo de la matriz a añadir mas adelante)
5. durante la polimerización en emulsión de PVC, obteniéndose la emulsión que contiene PVC injertado por lo menos parcialmente en PVA, hemos investigado este método más fundamentalmente y observamos, mas allá de esta idea básica, que la emulsión de PVC que contiene
10. un nuevo constituyente, en la que se injerta PVC en un específico polímero elevado soluble en agua, mas adelante descrito, se mezcla muy bien con una matriz que contiene PVA como constituyente principal y proporciona un dope estable. También puede obtenerse un dope excelente añadiendo dicho polímero elevado soluble
15. en agua como parte de la matriz a la emulsión de PVC (por lo menos parcialmente injertado en un polímero soluble en agua) y asimismo que mediante moldeo de estos dopes, es posible obtener nuevas fibras y películas
20. características, dotadas de propiedades muy superiores a las obtenidas por el método convencional y, después de ulteriores y detalladas investigaciones, hemos realizado la presente invención.

- Aunque los detalles de ésta se comprenderán mas claramente mediante los ejemplos y reivindicaciones mas adelante expuestos, en esta invención un
25. polímero soluble en agua, dotado de radical amido, de la siguiente constitución química:





donde X e Y indican, respectivamente, hidrógeno o un radical tal como alquilo y derivados alquilos, es:

5. (1) Disuelto en agua junto con un catalizador soluble en agua y un emulsionador y, mediante polimerización de cloruro de vinilo en esta solución, se obtiene una emulsión de PVC, en la que el PVC está injertado por lo menos parcialmente en dicho polímero soluble en agua (el PVC permanece ramificado) y se mezcla PVA como matriz con esta emulsión ;
10. (2) El citado polímero soluble en agua se añade junto con PVA como matriz a la emulsión de PVC (injertado por lo menos parcialmente en PVA) ;
15. (3) O, combinando los métodos expuestos en (1) y (2) anteriores, el referido polímero soluble en agua se añade al dope consistente en PVC (injertado por lo menos parcialmente en el citado polímero soluble en agua) y PVA como constitutivos principales.
El dope se prepara usando uno de estos tres métodos y se obtienen nuevas fibras y películas que contienen PVC (injertado por lo menos parcialmente en un polímero soluble en agua) y PVA como constitutivos principales, y asimismo polímero con radical amido, deshidratando y coagulando este dope.
20. Concretamente, el objeto de esta invención es ofrecer excelentes fibras y películas en comparación con las obtenidas por el método convencional, consistentes en PVC y PVA como constituyentes principales, y ofrecer métodos de fabricación de las mismas, presentando dichas fibras y películas unas excelentes propiedades mecánicas, elevada estabilidad con-
- 25.
- 30.

375147



-5-

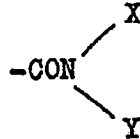
tra la coloración térmica y luminosa, una sección transversal redonda cuando se producen como fibras, elevada estabilidad contra el agua caliente después de la acetalización, etc.

5. El polímero soluble en agua dotado de radical amido y usado en esta invención incluye no sólo homopolímeros y copolímeros de los monómeros polimerizables dotados de radical amido, tales como acrilamida, metacrilamida, acrilamida metilolada, metacrilamida metilolada, acrilamida diacetónica,
10. N-isopropilacrilamida, N-terc-amilacrilamida y N-dimetilacrilamida, sino también copolímeros que constan de los citados monómeros y uno o mas de otros monómeros polimerizables, tales como monómeros ácidos,
15. por ejemplo ácido alil-sulfónico, ácido meta-alil-sulfónico, ácido vinil-sulfónico, ácido estireno-sulfónico ácido málico y sus sales, y además alcohol alílico, acetato de vinilo, etc.; y asimismo polímeros injertados de estos monómeros, radicales aminos de varias
20. clases de polímeros solubles en agua, tales como PVA, sulfonatos de polivinilo, almidón soluble, etc; polímeros solubles en agua obtenidos por introducción de un radical amido, por ejemplo, mediante la amidación de polímeros que contienen radical carboxilo o
25. productos de hidrólisis de polímeros que tienen un grupo nitrilo. Naturalmente, puede emplearse también una mezcla de dos o mas de estos polímeros, o un polímero mezclado con otros polímeros solubles en agua.

30. Sin embargo, para exponer destacadamente el efecto de esta invención, los polímeros usados, que



sean solubles en agua y presenten un radical amido, deberán ser polímeros solubles en agua que contienen por lo menos mas' de un 20% molar de un radical expresado por:



5. (anteriormente indicado) entre el total de las cadenas laterales moleculares.

10. Es conveniente que la emulsión usada en esta invención, que contiene PVC injertado por lo menos parcialmente en un polímero soluble en agua, como su principal constitutivo, sea tan fina y de baja viscosidad como resulte posible. Para no sólo moldear fácilmente la emulsión, sino además incrementar la solubilidad mutua con el PVA, que es uno de los principales constitutivos de las fibras y películas, el
15. polímero soluble en agua dotado de radical amido puede contener radical hidroxilo o puede estar mezclado con PVA.

20. Es también conveniente que la proporción de polímero elevado soluble en agua añadir como matriz esté comprendida entre el 40 y el 250% respecto a la cantidad total de polímeros elevados presentes en la emulsión anteriormente mencionada, consistente en PVC injertado por lo menos parcialmente en un polímero soluble en agua, como constituyente principal. Cuando la proporción de la matriz aumenta por encima de estos valores, la continuidad de las partículas de la emulsión en las fibras y en las películas resulta incompleta y, por el contrario, cuando
- 25.

379147



-7-

la proporción disminuye por debajo de los citados valores, el efecto de la matriz resulta incompleto. En ambos casos, difícilmente pueden obtenerse fibras y películas dotadas de excelente calidad.

5. La continuidad de las partículas de emulsión en las fibras y películas puede observarse mediante los siguientes procedimientos.

10. Se coloca la fibra o película sobre una plancha de vidrio y se vierten una o dos gotas de ácido fórmico al 80-90%, colocándose sobre una placa metálica calentada a 60-80°C. Luego, presionando ligeramente con una barra de vidrio, se disuelven los constituyentes matrices y se observan al microscopio. En el caso de una completa continuidad de las partículas de emulsión, puede observarse la red de fibrilas, mientras que en el caso de una discontinuidad permanecen partículas de emulsión granulares o alargadas.

15. Se conocen ejemplos de mejora de las fibras de PVA mediante adición de polímero soluble en agua dotado de radical amido a PVA, o para hacer fácilmente moldeable el polímero, mediante adición de una proporción relativamente pequeña de polímeros elevados solubles en agua a la emulsión.

20. Sin embargo, en el caso en que el compuesto amido se mezcla con PVA, no pueden obtenerse los deseables resultados de la presente invención, concretamente mejoras en la resistencia térmica y firmeza a la luz y al cambio de la forma transversal de las fibras. Asimismo, en el caso de los métodos en que se añade una proporción relativamente pequeña de ma-
- 25.
- 30.



triz a emulsión polímera, no se obtienen los notables resultados antes indicados.

- Se ha conseguido en esta invención un efecto totalmente nuevo, hasta ahora desconocido,
5. mediante un nuevo método en el que, al dope obtenido mediante adición del 40 al 250% del polímero elevado y soluble en agua, como matriz, a la emulsión consistente en PVC injertado por lo menos parcialmente en un polímero soluble en agua, como constituyente principal, se añade polímero soluble en agua y dotado de radical amido para dar un polímero de injerto con PVC o para servir de matriz.
- 10.

- La emulsión obtenida mediante la adición de un polímero soluble en agua, dotado de radical amido en la polimerización en emulsión de PVC, es muy estable y el dope obtenido por la adición de un polímero soluble en agua, que contiene PVA como principal constituyente, como matriz, a esta emulsión, es también muy estable. Las fibras y películas obtenidas mediante moldeo de este dope en solución acuosa de sulfato sódico y, si fuese necesario, seguido de tratamiento térmico en húmedo a una temperatura comprendida entre 70 y 100°C, lavado con agua, estirado en seco, tratamiento térmico y acetalización, poseen unas características tales que las propiedades mecánicas son excelentes, la coloración por calor y luz es ligera, etc., en comparación con el producto de ensayo de control que no contiene ningún radical amido.
- 15.
- 20.
- 25.

- Las fibras y películas obtenidas mediante moldeo análogo del dope, fabricado por adi-
- 30.

375147

-9-



5. ción de polímero soluble en agua, que contiene radical amido, junto con PVA como matriz, a la emulsión hasta ahora conocida, consistente en PVC como constituyente principal, muestran unas características similares a las anteriormente mencionadas. Además, es evidente que, cuando estos dopes se moldean en fibras, la forma de su sección transversal va desde la del tipo habitual de capullo a la de un círculo.

10. Combinando los dos métodos anteriormente mencionados, las características citadas aparecerán mas notablemente aún.

15. Para mejorar la resistencia al agua caliente, las fibras y películas de esta invención pueden acetalizarse usando aldehídos después del moldeo, mostrando entonces tales fibras y películas una resistencia muy superior al agua caliente, bajo las mismas condiciones, en comparación con los artículos convencionales.

20. La invención se explicará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1 -

25. Se mezclaron 80 partes de agua desalada, 0,1 partes de persulfato potásico, 0,06 partes de bisulfito sódico y 20 partes de acrilamida y se polimerizaron durante 120 minutos a una temperatura no superior a 85°C. Se obtuvo una solución acuosa de poli-acrilamida (PAM) de una viscosidad de 1500 cp a 25°C. A 8,5 partes de esta solución acuosa de PAM se añadieron 61 partes de agua desalada, 0,04 partes de persulfato potásico y 1,33 partes de un emulsionador y, des-

30.



5. pués de mezclar homogéneamente, se introdujo la mezcla en un autoclave, junto con 28,8 partes de cloruro de vinilo (VC), y se polimerizó durante 6 horas a 45°C. Se obtuvo una emulsión que contenía un 30% de PVC (incluyendo constitutivo de injerto).

10. A 20°C, la viscosidad de la emulsión era de 25 cp y su pH era de 4,0. De acuerdo con la observación por microscopio electrónico, el diámetro medio de partícula era de 320 angstroms. La eficiencia del injerto, calculada de acuerdo con la siguiente fórmula:

15.

$$\text{Eficiencia de injerto (\%)} = \frac{\text{cantidad de PVC injertado en el polímero}}{\text{cantidad total de PVC y polímero}} \times 100,$$

era del 16%. Incluso después de almacenar esta emulsión durante un largo período de tiempo (unos 6 meses), no se observó ningún cambio en su viscosidad, diámetro de partícula u otras propiedades, con excepción de una ligera disminución del pH.

20. A 32 partes de esta emulsión, se añadieron 60 partes de una solución acuosa al 15% de PVA (la proporción de PVA corresponde al 100% en comparación con los constituyentes de polímeros elevados presentes en la emulsión, consistentes en PVC como constituyente principal), se mezclaron bien y se mantuvieron a 80°C para separar la espuma, obteniéndose así el dope.

25. Este fué filtrado e hilado en una solución acuosa de sulfato sódico de 350 g/l a 45°C, para obtener una fibra. Después de un tratamiento térmi-
- 30.

375 147

-11-



- co en húmedo mediante paso a través de un baño de sulfato sódico caliente de 300 g/l a 90°C, la fibra fue lavada con agua, secada, estirada a 150°C con una relación de estirado de 2,5 y luego térmicamente tratada a 230°C. La fibra así obtenida fue acetalizada en un baño consistente en 2,5 partes de formaldehído, 15 partes de ácido sulfúrico, 10 partes de sulfato sódico y 72,5 partes de agua durante 30 minutos a 70°C. El nivel de acetalización fue del 25% molar, basado en el PVA contenido en la fibra (el nivel de acetalización se incrementará en un baño que contenga mayores proporciones de formaldehído).

- La calidad de la fibra de denier 2 obtenida de esta manera, se comparó con la de un material de control, que fue preparado análogamente mediante uso, en lugar de la solución acuosa de PAM, de una solución acuosa de PVA con la misma concentración y con igual cantidad. Los resultados fueron los que se muestran en la tabla 1. El PVC de la fibra se encontraba evidentemente en una red continua.

T A B L A 1

Fibra	Esta invención	Control
Sección transversal de la fibra	Elíptica, superficie áspera	tipo capullo
Contracción en agua hirviente, %	4,8	35,4
Resistencia en seco, g/d	2,95	2,86
Alargamiento en seco, %	24,4	21,6
Resistencia a los nudos, g/d	1,30	1,25
Resistencia a la luz, #1	88	80
Resistencia al calor, #2	50	20



± 1 Blancura (%) después de una exposición de 100 horas mediante fadómetro del tipo de xenon.

± 2 Blancura (%) después de un almacenamiento de 60 minutos en horno de engranaje a 150°C.

5. Ejemplo 2 -

- Se mezclaron 80 partes de agua desalada, 0,075 partes de persulfato amónico, 12,3 partes de acrilamida, 1,36 partes de acrilamida diacetónica, 1,36 partes de metacril-sulfonato sódico y 5 partes de PVA y se polimerizaron durante 120 minutos a una temperatura no superior a 90°C. Se obtuvo una solución acuosa de copolímero consistente en PAM como constituyente principal, de una viscosidad de 30 cp a 25°C. A 8,5 partes de esta solución acuosa copolímera se añadieron 61 partes de agua desalada, 0,04 partes de persulfato amónico y 1,33 partes de un emulsionador y, después de mezclarse homogéneamente, se introdujo la mezcla en un autoclave, junto con 28,8 partes de VC, y se polimerizó durante 7 horas a 45°C. Se obtuvo una emulsión que contenía un 31% de PVC (incluyendo constituyente de injerto).

- A 20°C, la viscosidad de la emulsión era de 15 cp y su pH era de 6,2 después de la neutralización. De acuerdo con la observación efectuada con microscopio electrónico, el diámetro medio de partícula era de 280 angstroms y la eficiencia del injerto era del 14%. Incluso después de almacenar la emulsión durante un largo período de tiempo, no se observó ningún cambio en su pH, viscosidad u otras propiedades.

30. La fibra de denier 2 fue fabricada por un

375147



-13-

método similar al del ejemplo 1, con la excepción de usar la emulsión anteriormente mencionada. La calidad de la fibra obtenida después de la acetalización, era como sigue:

5.	Sección transversal de la fibra	Elíptica, superficie áspera
	Contracción en agua hirviente, %	5,0
	Resistencia en seco, g/d	3,05
	Alargamiento en seco, %	22,8
10.	Resistencia a los nudos, g/d	1,32
	Resistencia a la luz	90
	Resistencia al calor	53

Ejemplo 3 -

- Después de mezclar homogéneamente 1,7 partes de PVA, 68 partes de agua desalada, 0,04 partes de persulfato potásico y 1,33 partes de un emulsionador, se introdujo la mezcla, junto con 28,8 partes de VC, en un autoclave y se polimerizó durante 7 horas a 45°C. Se obtuvo una emulsión que contenía un 30% de PVC (incluyendo constitutivo de injerto). A 20°C, la viscosidad de la emulsión era de 16 cp y su pH era de 4,5. El diámetro medio de partícula, observado por microscopio electrónico, era de 300 angstroms y la eficiencia de injerto era del 15%.
25. A 32 partes de esta emulsión, se añadieron 7,5 partes de la solución acuosa de PAM obtenida en el ejemplo 1 y 50 partes de una solución acuosa al 15% de PVA (la cantidad total de PAM y PVA añadida como matriz corresponde al 100%, en comparación con los constitutivos de polímero elevado presentes en la
- 30.

375147



-14-

emulsión), se mezclaron bien y se mantuvieron a 82°C para separar la espuma de aire, obteniéndose el dope.

La fibra de denier 5 se fabricó con este

dope mediante un procedimiento similar al del ejemplo

5. 1. La calidad de la fibra después de la acetalización se comparó con la de una fibra de control obtenida por el método anterior (se usó una solución acuosa de PVA en lugar de la solución acuosa de PAM). Los resultados fueron como se muestran en la tabla 2.

10.

T A B L A 2

Fibra	Esta invención	Control
Sección transversal de la fibra	Circular, superficie áspera	Tipo capullo
Contracción en agua hirviente, %	2,5	38,5
Resistencia en seco, g/d	3,05	2,78
Alargamiento en seco, %	22,7	22,0
Resistencia a los nudos, g/d	1,35	1,23
Resistencia a la luz	90	78
Resistencia al calor	58	24

Ejemplo 4 -

Se polimerizó durante 2 horas, a una temperatura no superior a 90°C, una mezcla de 80 partes de agua desalada, 0,1 partes de persulfato potásico, 0,06 partes de bisulfito sódico y 20 partes en total de una mezcla de acrilamida y alilsulfonato sódico, cuyo contenido en acrilamida se seleccionó en cinco relaciones del 10, 15, 20, 40 y 80% molar.

15.

El dope se preparó mezclando la solución

20.

acuosa copolímera así obtenida con la emulsión de PVC,

375147



-15-

- como en el caso del ejemplo 3, y la fibra de denier 5 se fabricó por un método análogo al del ejemplo 1. En cuanto a la fibra, después de su acetalización con niveles variables de copolimerización de acrilamida,
5. los efectos de esta invención sobre la forma de la sección transversal de la fibra, contracción en agua hirviente, resistencia a la luz y resistencia al calor, fueron comparados. Como es evidente por la tabla 3, los efectos son distintos dentro de la presente invención.
- 10.

T A B L A 3

Proporción de copolimerización de acrilamida, %	10	15	20	40	80
Sección transversal de la fibra	tipo capullo	tipo capullo	Elíptica superficie áspera	Circular, superficie áspera	Circular, superficie áspera
Contracción en agua hirviente, %	28,4	15,0	4,2	2,8	2,6
Resistencia a la luz	76	80	86	87	89
Resistencia al calor	32	48	56	55	57

Observaciones control " ejemplo " "

Ejemplo 5 -

15. El dope se fabricó mezclando 9 partes de una solución acuosa al 20% de poliacrilamida metilolada y 51 partes de una solución acuosa al 14% de PVA con 32 partes de la emulsión de PVC mencionada en el ejemplo 3 (la cantidad total de poliacrilamida metilolada y PVA añadida como matriz corresponde al 100%,
20. en comparación con los constituyentes de polímero

375147

-16-

8



elevado de la emulsión) y se preparó la fibra por un método similar al del ejemplo 1.

5. La sección transversal de la fibra obtenida después de la acetalización era análoga a la forma de la flor del cristantemo, su contracción en agua hirviente era del 2,0% y la resistencia a la luz y al calor de la fibra era muy superior a la de la fibra obtenida por el método convencional.

Ejemplo 6 -

10. Se mezclaron 80 partes de agua desalada, 0,1 partes de persulfato amónico, 16,4 partes de acrilamida, 1,8 partes de acrilamida diacetónica y 1,8 partes de metacrilsulfonato sódico y se polimerizaron durante 120 minutos a una temperatura no superior a 90°C. Se obtuvo una solución acuosa copolímera, de una viscosidad de 25 cp a 20°C, consistente en PAM como constituyente principal. A 8,5 partes de la solución acuosa de este copolímero, se añadieron 61,2 partes de agua desalada, 0,039 partes de persulfato amónico y 1,33 partes de un emulsionador, introduciéndose
15. la mezcla en un autoclave, junto con 28,8 partes de VC, y polimerizándose durante 6 horas a 45°C, para obtener una emulsión que contenía un 29% de PVC (incluyendo constituyente de injerto) (esta emulsión se abreviará como A en adelante).
20. La emulsión A tenía una viscosidad de 29 cp y un pH de 6,5 a 20°C después de la neutralización. Su diámetro medio de partícula era de 350 angstroms, según observación efectuada por microscopio electrónico, y la eficiencia de injerto era
- 25.
- 30.

375147

-17-



del 13%.

- Por otra parte, se preparó una solución acuosa copolímera consistente en PAM como principal constituyente, de una viscosidad de 1270 cp a 25°C.
5. polimerizando una mezcla de 80 partes de agua desalada, 16,4 partes de acrilamida, 1,8 partes de acrilamida diacetónica y 1,8 partes de PVA durante 90 minutos, 1,8 partes de acrilamida diacetónica y 1,8 partes de PVA durante 90 minutos, a una temperatura no superior a 85°C (este copolímero se abreviará como B en adelante).
- 10.

- Se prepararon seis clases del dope que contenían la emulsión A de PVC y la solución de B y una solución acuosa al 15% de PVA como matriz, en la que la cantidad de B contenida era del 10%, comparada con el componente de PVA y la cantidad total de polímeros elevados solubles en agua añadidos como matriz era del 20, 40, 100, 200, 250 y 300%, respectivamente, en comparación con la cantidad de polímeros elevados contenidos en A. Estos dopes fueron filtrados, hilados en una solución acuosa de sulfato sódico de 330 g/l a 45°C, siendo además tratados térmicamente en húmedo mediante paso a través de un baño caliente de sulfato sódico acuoso a 90°C y tratándose térmicamente a 230°C. La fibra de denier 3 obtenida de esta manera fue acetalizada en un baño consistente en 6,5 partes de formaldehído, 15 partes de ácido sulfúrico, 12 partes de sulfato sódico y 66,5 partes de agua, durante 30 minutos a 65°C.
- 15.
- 20.
- 25.

30. En cuanto a los dopes de diferentes can-

375147



-18-

tidades de matriz, sus capacidades de hilado y las cualidades de la fibra después de la acetalización, fueron como se muestran en la tabla 4.

T A B L A 4

Matriz, % $\times 1$	20	40	100	200	250	300
Capacidad de hilado de hilar	Imposible	Buena	Muy buena	"	"	"
Continuidad de las partículas de emulsión	-	Completa	"	"	"	Incompleta
Sección transversal de la fibra $\times 2$	-	elíptica	Circular	"	"	Elíptica
Contracción en agua hirviente, %	-	2,4	2,0	2,2	1,8	2,0
Resistencia a la luz	-	91	93	92	94	93
Resistencia al calor	-	58	68	74	73	75

5. $\times 1$ Cantidad de los constituyentes polímeros elevados en la matriz, en comparación con la cantidad de los constituyentes polímeros elevados en la emulsión A, %.

$\times 2$ Las superficies son, todas ellas, ásperas.

Ejemplo 7 -

10. Se extrusionó el dope del ejemplo 1 a través de una ranura de anchura de 0,2 mm en una solución acuosa de sulfato sódico de 350 g/l, en forma de película, se pasó a través de una solución saturada y acuosa de sulfato sódico, donde se elevó la temperatura gradualmente desde 70 a 95°C, y luego se enfrió la película mediante paso a través de un baño acuoso de sulfato sódico (100 g/l) a 30°C, se lavó con agua fría y se secó y estiró con una relación de estirado de 2 aproximadamente, mediante ca-
- 15.

375447



-19-

lentamiento a 100-160°C. La película así obtenida era transparente y mostró una excelente resistencia a la coloración por calor y a la luz.

Ejemplo 8 -

5. A 30 partes de la emulsión del ejemplo 2, se añadieron 10 partes de una solución acuosa al 10% de polimetacrilamida y 60 partes de una solución acuosa al 10% de PVA y se mezclaron homogéneamente. La mezcla se mantuvo a 80°C para separar la espuma de
10. aire, se filtró y se hiló en una solución acuosa de sulfato sódico de 320 g/l a 40°C. La tobera empleada tenía 500 orificios, de un fino diámetro de 0,08 mm. El haz de fibras así obtenido se pasó a través de un
15. baño acuoso y caliente de sulfato sódico a 92°C (la densidad a esta temperatura era de 1,20), se retiró inmediatamente y se cortó en piezas, después de secarse en aire a temperatura ambiente. Esta fibra corta mostró unas excelentes propiedades como material para la fabricación de papel. El papel que empleaba
20. este material mostró excelentes propiedades en cuanto a resistencia a la coloración por calor y luz y en cuanto a la resistencia a la rotura, en comparación con el papel que emplea la fibra corta fabricada a partir de la emulsión de PVC y PVA, como matriz, sin
25. contenido de ningún radical amido.

Ejemplo 9 -

30. El dope que contenía un 200% de la matriz del ejemplo 6 se hiló como en el ejemplo 1, y, después de un tratamiento térmico en húmedo, la fibra fue lavada con agua, secada, estirada a 160°C



5. con una relación de estirado de 2 y cortada en piezas. Al calentarse muy rápidamente desde la temperatura ambiente a 100°C, después de humedecerse esta fibra corta en forma de lámina, su superficie se tornó blanda y mostró la propiedad de una mutua adherencia. Estas láminas mostraron buena resistencia al calor y a la luz.

N O T A

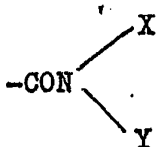
10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento
15. corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Japón nº Sho 44-29264 de 15 de abril de 1.969 accogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y
20. por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE FIBRAS Y PELICULAS QUE CONTIENEN CLORURO DE POLIVINILO; caracterizándose por lo siguiente:
25. 1ª - Procedimiento de fabricación de fibras y películas que contienen cloruro de polivinilo, parte por lo menos del cual está injertado en un polímero soluble en agua, hallándose presentes ambos constituyentes como una red continua, y alcohol polivinílico como constituyentes principales, conteniendo
30. además un polímero que presenta como cadenas latera-

375147

-21-



les moleculares un radical amido de la siguiente fórmula general



5. en la que X e Y representan respectivamente un elemento seleccionado del grupo consistente en hidrógeno, alquilo y derivados alquilos, caracterizado porque comprende polimerizar cloruro de vinilo en una solución acuosa que contiene al citado polímero soluble en agua dotado de radical amido, un catalizador soluble en agua y un emulsionador; mezclar la emulsión
10. resultante con un polímero soluble en agua consistente en alcohol polivinílico como sustituyente principal, para obtener un dope; y moldear este último ulteriormente.
15. 2ª -Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se mezcla alcohol polivinílico con un polímero soluble en agua que tiene radical amido de la fórmula general arriba definida,mezclándose esta solución acuosa con una emulsión que contiene cloruro de polivinilo, por lo menos parcialmente
20. injertado alcohol polivinílico en PVA, como constituyente principal, para obtener un dope, moldeándose luego este último.
25. 3ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el dope se mezcla con un polímero soluble en agua dotado de radical amido de la fórmula general arriba definida, para obtener un dope, moldeándose luego éste último.

4ª - Procedimiento , según cualquiera



- de las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque la cantidad de polímeros elevados presentes en la matriz está comprendida entre el 40 y el 250% respecto a la cantidad de polímeros elevados presentes en la emulsión.
5. 5ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el polímero soluble en agua dotado de radical amido contiene por lo menos mas de un 20% molar de radicales amidos en el total de sus cadenas laterales moleculares, siendo dicho polímero uno seleccionado del grupo consistente en homopolímeros y copolímeros de los monómeros polimerizables dotados de radical amido, pero asimismo copolímeros consistentes en esos monómeros y uno o mas de otros monómeros polimerizables,
10. 15. copolímeros de injerto de estos monómeros en varias clases de polímeros solubles en agua, derivados amidos de polímeros dotados de radical carboxilo, productos de hidrólisis de polímeros dotados de grupo nitrilo
20. mezclas de estos polímeros entre sí o mezclas de estos polímeros con los otros polímeros solubles en agua.
25. 6ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el dope se extrusiona en una solución acuosa de sulfato sódico y se coagula mediante deshidratación, calentándose luego el coagulante así obtenido a una temperatura comprendida entre 70 y 100°C en una solución acuosa de sulfato sódico para mejorar su resistencia al agua fría.
30. 7ª - Procedimiento según la reivindi-

373447



9 ENE. 1970

-23-

5. cación 6, caracterizado porque para mejorar las propiedades mecánicas y la resistencia al agua, las fibras y películas obtenidas son secadas a una temperatura comprendida entre 60 y 240°C y, si fuese necesario, estiradas en caliente y tratadas térmicamente.

10. 8ª - Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque para mejorar la resistencia al agua caliente, los artículos configurados son acetalizados mediante uso de un aldehído, tal como formaldehído, acetaldehído y benzaldehído, y la totalidad o parte de los polímeros solubles en agua añadidos como matriz son insolubilizados en agua caliente.

15. 9ª - Procedimiento de fabricación de fibras y películas que contienen cloruro de polivinilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de veintitres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 9 ENE. 1970

KOHJIN Co., Ltd.,

A. GOMEZ ACEBO Y MODI
Firmado: F. Hernández Ruiz