

PATENTE DE INVENCIÓN

FA 611

387333



*Memoria Descriptiva*

sobre:

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	C 08 D 01
SUBCLASE	F F

PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE ARTICULOS CONFI-  
GURADOS DOTADOS DE DURADERAS PROPIEDADES DE ELE-  
VADA RESISTENCIA A LA LLAMA.

=====

*Solicitante:* KABUSHIKI KAISHA KOHJIN, entidad japonesa, residen-  
te en No. 1-1, 1-chome, Shinbashi, Minatoku, Tokyó,  
Japón.

=====

Esta invención se relaciona con artículos con-  
figurados dotados de propiedades duraderas y altamen-  
te resistentes a la llama y que comprenden como cons-  
titutivos principales un polímero superior que con-  
tiene halógeno, alcohol polivinilo y estaño en forma

5.



- 2 - 387333

de ácido estánnico, y con un método de producción de tales artículos, que comprende la sujección de artículos configurados, que contienen como constitutivos principales un polímero de elevado peso molecular que contiene halógeno, y alcohol polivinilo, a acetalización en un baño acetizador que contiene una sal de estaño de un ácido fuerte.

Fundamento de la invención

En general, ha constituido una cuestión largamente pendiente el proporcionar fibras o productos de ellas dotados de propiedades resistentes a la llama, sin degradar las propiedades inherentes de las fibras, habiéndose propuesto ya o usado de hecho una serie de métodos y varias fibras resistentes a la llama y vendido muchas clases de productos que han sido sometidos a tratamiento de resistencia a la llama.

Sin embargo, estas composiciones resistentes a la llama no son siempre satisfactorias; por ejemplo, cuando se hilan en forma de fibras, éstas no son siempre satisfactorias, consideradas como fibras para hilaturas y tejidos en general, en cuanto a sus propiedades de tefido, reblandecimiento y contracción bajo condiciones de calor. La mayoría de los productos que han sido sometidos a condiciones de resistencia a la llama han dejado sin resolver problemas relativos a cambio de tacto (principalmente rigidez), reducción de propiedades como fibras, insuficiente duración de la propiedad de resistencia a la llama, elevación del costo, etc.

Descripción

Un objeto de la presente invención es el de proporcionar artículos configurados, tales como fibras y películas, dotados de tan superiores y duraderas cualidades de



resistencia a la llama que muestran descomposición carbonización e ignición durante el tiempo de contacto con una llama, pero también la propiedad de una inmediata auto-extinción al retirar la llama de la fuente de ignición, al tiempo que están dotados de varias propiedades necesarias a la fibras comunes, tales como unas superiores propiedades de teñido, blandura y mecánicas.

Como es ya sabido, pueden prepararse nuevas fibras de mezclas polímeras dotadas de superiores propiedades de resistencia a la llama y de otras inherentes a las mismas, sometiendo una emulsión de cloruro de polivinilo al hilado de emulsión en húmoro y usando alcohol polivinílico como matriz para dar continuidad al componente de la emulsión (por ejemplo, Mikio Korematsu: Polymer Application (KOBUNSHI KAKOU) 16 9, (1967) y Journal of the Textile Machinery Society of Japan, 22 721 (1969) ). Sin embargo, cuando los productos fibrosos que utilizan tales fibras con frecuencia siguen ardiendo, incluso después de retirarse de la llama, aunque ardan más lentamente entonces son incorrectos al diseño y peso por área unitaria de productos tejidos o tricotados y la selección del agente de tratamiento o agente almidonador. En consecuencia, se ha considerado conveniente proporcionar a estas fibras unas adicionales propiedades de resistencia a la llama en alto grado, a fin de que pasen plenamente el método de ensayo de tales propiedades en unas variedades más amplias de campos de aplicación.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar artículos configurados dotados de propiedades al-

3873331 1971



- 4 -

tamente perfeccionadas de resistencia a la llama y que retienen otras propiedades como fibras, que comprenden como constitutivos principales un polímero de elevado peso molecular que contiene halógeno y alcohol polivinilo.

5. Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método de producción de dichos artículos configurados, tales como películas o fibras, económicamente.

10. Estos objetos pueden conseguirse mediante los artículos configurados de esta invención y el método de producción de los mismos.

15. Esta invención consiste en artículos configurados que comprenden un polímero de elevado peso molecular que contiene halógeno y alcohol polivinilo (incluyendo alcohol acetilizado) en una relación en peso que oscila entre 2:8 y 8:2 y del 0,1 al 15% en peso de estaño, basado en el peso del constitutivo principal, sustancialmente en forma de ácido estánnico, y también en el método de producción de nuevas fibras altamente resistentes a la llama, que comprende la acetalización de un artículo configurado producido con mezclas polímeras, por ejemplo una fibra que tiene como constitutivos principales un polímero de elevado peso molecular que contiene halógeno y alcohol polivinilo, en un baño acetalizador que contiene una sal de estaño de un ácido fuerte.

25. Con las fibras que presentan la composición de esta invención, es posible obtener tejidos que, al ensayarse por el método vertical de la prueba de combustibilidad JIS-L-1079, arden parcialmente y se descomponen y carbonizan por la parte en contacto con la llama, pero extinguiéndose la combustión al retirar aquélla, no quedando

30.

387333



- 5 -

- ninguna llama ni ascua y siendo extremadamente corta la distancia de carbonización. Con películas dotadas de una composición según la invención, es posible conseguir que, al ensayarse mediante el método de resistencia a la llama para materiales delgados prescrito en JIS-Z-2150, pasen el primer grado. Las propiedades de resistencia a la llama de estos artículos configurados son extremadamente superiores, como se detalla en los ejemplos. Las fibras o sus productos dotados de la composición de la presente invención pasan varias clases de ensayos de resistencia a la llama. No se observa ninguna reducción sustancial en las citadas propiedades durante las operaciones de tratamiento para la obtención de los productos finales, tales como teñido y desengrasado, ni en la repetición de ensayos de duración práctica, tales como limpieza en seco, lavado (JIS-L-0860, JIS-L-1045) y exposición natural en el estado de productos acabados.

- Además, cuando se examinan las propiedades físicas y químicas generales de las fibras dotadas de la presente composición y destinadas a fines generales, se observa que muestran una suficiente solidez mecánica, elasticidad de alargamiento, resistencia al calor, capacidad de teñido, tacto, resistencia a la luz e insensibilidad a los agentes atmosféricos. Estas propiedades son bastante superiores a las de los productos acetalizados por métodos convencionales.

- Respecto a las proporciones en peso de los principales constitutivos de estos artículos configurados, polímeros de elevado peso molecular que contienen halógeno y alcohol polivinilo (incluyendo su acetal), han de

387333



- 6 -

- ser del orden de 2:8 a 8:2 en peso. Cuando se reduce el polímero de elevado peso molecular que contiene halógeno a un nivel inferior al citado, no puede conseguirse el objeto principal de la presente invención, concretamente
5. las propiedades de elevada resistencia a la llama. Además son insuficientes determinadas e importantes propiedades generales requeridas para los artículos configurados, especialmente elasticidad, capacidad de tejido, etc. Por el contrario, cuando se reduce el cloruro de polivinilo por
  10. debajo de dichos valores, no sólo resulta difícil en la práctica la adición de ácido estánnico incorporado como constitutivo para conseguir el objeto principal de la invención, es decir, las propiedades de elevada resistencia a la llama, sino que además tal nivel no es aceptable porque
  15. la reducción de importantes propiedades generales requeridas para un artículo configurado, especialmente la solidez mecánica, capacidad de tratamiento, etc., es muy considerable.

- Los polímeros de elevado peso molecular que contienen halógeno se refieren aquí a homopolímeros de cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, cloropreno o copolímeros de dos o más de los anteriores compuestos o de éstos y otro compuesto polimerizable. En los polímeros de elevado peso molecular que contienen halógeno se incluyen también un halogenuro de elevado peso molecular o una mezcla de varios de ellos, por ejemplo polipropileno clorado, polietileno clorado y cloruro de polivinilo clorado.
- 20.
  - 25.

- En cuanto al contenido en halógeno de los polímeros de elevado peso molecular, los que tienen el 20% o
30. más producen unos resultados preferibles.

387333

16 ENF. 1971



- 7 -

- Los artículos configurados de la presente invención se preparan mezclando primeramente un polímero de elevado peso molecular que contiene halógeno con alcohol polivinilo, como anteriormente se indica, por el método único de la presente invención. Por ejemplo, las fibras de mezclas polímeras se producen por el siguiente método:
5. se somete a hilado de emulsión una obtenida mediante polimerización de un compuesto vinilo que contiene halógeno, tal como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno o similares, o una mezcla de una emulsión de un polímero de elevado peso molecular que contiene halógeno y una solución de hilado que contiene alcohol polivinilo y los resultantes filamentos se estiran al calentarse y se someten a tratamiento térmico.
- 10.
15. Respecto al método de hilado de emulsión, se ofreció una explicación detallada en la lectura especial de la vigésima primera reunión de la Sociedad Química Japonesa.
20. De acuerdo con dicha explicación, se añade un componente matriz de polímero superior soluble en agua (alcohol polivinilo en este caso) a la emulsión uniforme del otro polímero para proporcionar una mejor viscosidad y capacidad de hilado, es decir, una solidez suficiente para resistir la operación de transformar las partículas en filamentos continuos, y se extrusiona la mezcla en una solución acuosa de una sal inorgánica, o en un disolvente orgánico en el caso del proceso en húmedo. También es posible evaporar agua en el caso del proceso en seco. Se obtienen así fibras en las que las partículas en emulsión del polímero superior se dispersan uniformemente en el
- 25.
- 30.

POOR  
QUALITY

387333



- 8 -

- componente matriz, cuyo componente se separa luego por disolución o combustión o se insolubiliza mediante acetalización o esterificación y luego, con ayuda de un disolvente o de calor, se conectan entre sí las partículas en emulsión mediante continua adherencia. La patente estadounidense nº 3.111.370, concedida el 19 de noviembre de 1.963 a Okamura y colaboradores, describe también el método de hilado de emulsión. En el caso de la presente invención, es particularmente preferible usar un polímero de elevado peso molecular injertado que contiene halógeno, por ejemplo un polímero obtenido mediante polimerización por injerto de cloruro de vinilo al tronco de alcohol polivinilo, a fin de permitir el mezclado de una emulsión de cloruro de polivinilo y la solución de hilado de alcohol polivinilo estabilizada.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los artículos configurados, de mezclas polímeras, tales como fibras, se someten luego a acetalización al objeto de proporcionar a aquéllas resistencia al agua caliente. El baño de acetalización contiene un agente acetizador convencional, es decir, un aldehído tal como formaldehído, acetaldehído, benzaldehído, furfural, glioxal o similares, un ácido fuerte, tal como clorhídrico o sulfúrico (cuya cantidad puede variar de acuerdo con la de la sal de estaño), como catalizador, una sal alcalina, tal como sulfato sódico o sulfato amónico, como agente antidilatador, y una sal de estaño de ácido fuerte como nuevo constitutivo.
- 20.
- 25.

- Entre los aldehídos, el formaldehído es el usado comúnmente pero, de acuerdo con el campo de utilización, se emplean también como agente acetizador otros aldehí-
- 30.

387333



- 9 -

dos, tales como acetaldehído, furfural, glioxal y benzaldehído.

5. La relación entre agente acetizador y alcohol polivinilo se selecciona de manera que proporcione del 0 al 60% molar de grado de acetización, dependiendo del uso. Para satisfacer el requisito de la resistencia al agua caliente de los artículos configurados comunes, es preferible del 20 al 50% molar de grado de acetización.

10. Además, ha de incorporarse del 0,1 al 15% en peso de estaño, sustancialmente en forma de ácido estánnico, en los presentes artículos configurados, basado en la suma de los pesos de los principales constitutivos, polímero superior que contiene halógeno y alcohol polivinilo (incluyendo su acetal).

15. Cuando el contenido en estaño, sustancialmente en forma de ácido estánnico, es inferior al 0,1% en peso, resulta insuficiente para el objetivo de unas propiedades altamente resistentes a la llama. Por otra parte cuando excede del 15% en peso, es difícil la incorporación uniforme mediante el uso de los medios prácticos, perdiéndose el valor económico de los productos y reduciéndose además las propiedades generales de los productos configurados.

20. Como sales de estaño incorporadas en el baño acetizador, pueden usarse varias clases de tales sales que sean solubles en un baño acetizador ácido, como por ejemplo cloruro estánnico, cloruro estannoso y sulfato estánnico. Pueden usarse también las que se convierten en una sal de estaño de ácido fuerte en el baño acetizador, pero la más eficaz de las sales es el cloruro estánnico.

30.

387333



1971

- 10 -

- Entre los compuestos de estaño incluidos sustancialmente en forma de ácido estánnico, figuran aquéllos en los que una parte del estaño está químicamente combinado con alcohol polivinilo o un polímero de elevado peso molecular que contenga halógeno, o un radical orgánico tal como alquilo, pero se limitan sólo a los que presentan sustancialmente la forma de ácido estánnico o su derivado, es decir  $-\text{Sn}-(\text{OH})_m$  ( $m > 1$ ). En consecuencia, los compuestos orgánicos de estaño usados como estabilizador
5. térmico del cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno ( por ejemplo, mercáptidos y ésteres de ácidos carboxílicos de alquil-estaño) no se incluyen en el estaño denominado sustancialmente en forma de ácido estánnico. Ni que
10. decir tiene que la adición de un compuesto orgánico de estaño con el fin de mejorar la estabilidad térmica separadamente del estaño de la composición de la presente invención, no es nociva.
- 15.

- Las fibras acetalizadas son lavadas con agua. En este caso, la sal de estaño impregnada en las fibras se
20. deposita en éstas después de convertirse en la forma insoluble de ácido estánnico o un derivado de ácido estánnico con el avance del pH (dilución de ácido). Como el componente de alcohol polivinilo de las fibras presenta antes de la acetalización unas grandes propiedades absorbentes
25. del agua, la sal de estaño del baño acetalizador se infiltra fácilmente al interior de las fibras introducidas en aquél y resulta menos separable con el avance de la reacción de acetalización. Se supone que una parte de la sal de estaño penetrada en las fibras experimenta simultáneamente un fenómeno de cambio a la forma de ácido estánnico
- 30.



por acción mutua con el alcohol polivinilo antes del lavado con agua.

5. Después de este lavado, se secan los productos acetalizados si fuese necesario tras las operaciones de desengrase, tales como blanqueo, neutralización, acilado o similares.

10. No importa incorporar adicionalmente o hacer reaccionar sustancias orgánicas o inorgánicas conocidas, aparte del polímero de elevado peso molecular que contiene halógeno y del alcohol polivinilo, por ejemplo un agente deslustrador tal como óxido de titanio, pigmento, estabilizador térmico o agente modificador.

15. Entre los ejemplos conocidos tendentes a dar efectividad a las propiedades de resistencia a la llama mediante el tratamiento secundario de los productos fibrosos con sales de estaño, se puede citar el denominado proceso de Perkin, en el que se usan dos baños de estannato sédico y sulfato amónico, así como una mejora de este método. También se conoce un método en el que se emplean simultáneamente tricloruro de antimonio y cloruro estannoso para producir una sal básica en las fibras de vinylon (alcohol polivinilo) (patente japonesa nº 6650/1954). Sin embargo, todos estos métodos están dirigidos a tratamientos secundarios enteramente diferentes al de la presente invención. No se ha conocido nunca un ejemplo en el que se incorpore una sal de estaño, como nuevo componente, a un baño acetalizador para producir nuevas fibras altamente resistentes a la llama.

20. Además, cuando se tratan fibras de alcohol polivinilo con un baño acetalizador bajo las mismas condiciones

30.

387333



- 12 -

- nes que en el caso de las fibras de la presente invención, las propiedades de resistencia a la llama de las fibras de la presente invención, las propiedades de resistencia a la llama de las fibras resultantes son bajas y aquéllas
5. no pueden considerarse dotadas de tal resistencia. Siempre que se añade tricloruro de antimonio a un baño acetizador consistente en ácido sulfúrico, formaldehído y sulfato sódico, en lugar de la sal de estaño de un ácido fuerte usada en la presente invención, la resultante mezcla
10. forma precipitación y no puede usarse prácticamente como baño acetizador.

- Con referencia a los siguientes ejemplos ilustrativos, podrá obtenerse una comprensión más completa de la invención, no pretendiéndose sin embargo que tales ejemplos sean limitativos de aquélla. Todos los porcentajes y partes son en peso.
- 15.

Ejemplo 1

- A una emulsión acuosa al 31%, cuyo tamaño de partícula era de 300 angstroms y de 15 centípoises su viscosidad y que había sido preparada mediante polimerización
20. de una mezcla de 32 partes de cloruro de vinilo, 65 partes de agua y 2 partes de alcohol polivinilo (grado de saponificación casi del 100% y grado de polimerización de 500) a 45°C en un autoclave y en presencia de 0,9 parte de lauril-sulfonato sódico como emulsionador y de 0,07 parte de
25. persulfato potásico como catalizador, se añadió una solución acuosa de alcohol polivinilo, para producir una solución de hilado acuosa al 20% que tenía una relación entre cloruro de polivinilo y alcohol polivinilo de 50:50, que se sometió luego a un procedimiento de hilado de emulsión en
30. húmedo mediante extrusión de la solución a razón de 20 m/mi-

**POOR  
QUALITY**



nuto desde una hilera dotada de 500 orificios a una solución acuosa saturada de sulfato sódico (350 g/l) a 45°C, con una velocidad de recogida de 60 m/minuto. Los resultantes filamentos fueron sucesivamente sometidos a tratamiento térmico mediante paso a través de una solución acuosa saturada de sulfato sódico a 95°C, lavado con agua fría, secado a 90°C, estirado a siete veces su longitud original durante 2 minutos mediante calentamiento a 180°C y luego a 230°C, para dar una fibra de mezcla polímera dotada de una relación entre cloruro de polivinilo y alcohol polivinilo de 5:5.

Después de sumergirse en un baño acetalizador que contenía 14 partes de ácido sulfúrico, 11 partes de sulfato sódico, 6 partes de formaldehído, 7 partes de cloruro estánnico y 62 partes de agua, a 70°C y durante 60 minutos, se prensaron los filamentos para exprimir el licor restante, se lavaron suficientemente con agua caliente a 40°C, luego con agua caliente que contenía 15 g/l de carbonato sódico a 50°C, de nuevo con agua, se trataron con un aceite de acabado, se rizaron y se cortaron en fibras cortas de 3D.

Las cortinas producidas con estas fibras cortas mediante procesos de hilado, teñido y tejido, pasaron perfectamente el ensayo de resistencia a la llama prescrito en la ley de lucha contra incendios y, al someterse al método de ensayo vertical prescrito en JIS-L-1079 (el mismo procedimiento que el AATCC-34-1966), las cortinas mostraron descomposición y carbonización solamente en la parte en contacto con la llama, no observándose llama ni ascuas.

387333



- 14 -

Aún cuando las cortinas se sometieron a la repetición del ensayo de limpieza en seco y lavado prescrito en JIS-L-0860 y JIS-L-1045, no se observó ninguna reducción sustancial de las propiedades de resistencia a la llama.

5. Como controles, se prepararon cortinas con fibras cortas de 30 y 64 mm de longitud, obtenidas mediante tratamiento de fibras mezcladas homogéneas de una relación entre cloruro de polivinilo y alcohol polivinilo de 5:5, con un baño acetizador conocido, consistente en ácido sulfúrico (14%), sulfato sódico (11%), formaldehído (6%) y agua (69%), pero algunas de ellas, según el peso por unidad de área, agente aprestador, agente de acabado, etc., no pasaron el ensayo de resistencia a la llama prescrito en la ley de lucha contra incendios y mostraron llama remanente en el ensayo del método vertical prescrito en JIS-L-1079 y una gran distancia de carbonización.

15. Como control, se trataron filamentos consistentes en un 100% de alcohol polivinilo con el mismo baño acetizador anteriormente indicado, y la cortina preparada con las fibras cortas de 30 y 64 mm de longitud, sometiendo los filamentos al mismo proceso antes señalado, no pasó el ensayo de resistencia a la llama prescrito en la citada ley de lucha contra incendios.

#### Ejemplo 2

25. A una mezcla en emulsión de 3 partes de cloruro de polivinilideno, 29 partes de cloruro de polivinilo, 65 partes de agua y 2 partes de alcohol polivinilo, lauril-sulfonato sódico y persulfato potásico, se añadieron una solución acuosa de alcohol polivinilo al 2,6% (grado de saponificación de casi el 100% y peso molecular medio de 1700) y óxido de titanio como agente deslustrador,
- 30.



para preparar una solución de hilado, de la que se obtuvo una fibra de mezcla homogénea con una relación entre dicloruro de polivinilo, cloruro de polivinilo y alcohol polivinilo de 0,4:3,6 :6 y que contenía un 0,5% de  $TiO_2$  en las fibras, mediante el procedimiento de hilado de emulsión en húmedo.

5. Las resultantes fibras fueron acetiladas, sometidas a compresión para extraer licor y lavadas, de manera similar al ejemplo 1, con la excepción de que en el lugar de las 7 partes de cloruro estánnico del baño acetizador de dicho ejemplo, se emplearon 6 partes de cloruro estannoso. Después de la operación de blanqueo con una solución acuosa de hipoclorito sódico (0,2%), se lavaron las fibras con una solución acuosa al 2% de carbonato sódico y luego con agua, para producir fibras cortas y rizadas, de 20. Las fibras preparadas de acuerdo con el método de este ejemplo eran superiores en cuanto a propiedades mecánicas, resistencia al calor y a la luz y capacidad de tejido, en comparación con fibras de control preparadas mediante un conocido baño acetizador que no contenía cloruro estannoso.

10. Al apretarse sueltamente las fibras en forma cúbica, introducirse en la llama de un quemador de gas y retirarse suavemente de ella, las de la presente invención mostraron inmediatamente la extinción de la llama y dejaron de arder, en tanto que en las fibras de control se observó la persistencia de la llama durante un rato y la parte restante continuó ardiendo.

### Ejemplo 3

25. A una emulsión obtenida mediante polimerización de cloruro de vinilo (30%) en una solución acuosa de al-

30.

387333



- 16 -

- cohol polivinilo (2,5%), se añadieron una solución acuosa de alcohol polivinilo (15%) y un producto parcialmente metilolado de poliacrilamida dotado de un grado de metilolación de un 50% aproximadamente, para preparar una solución de hilado que se trató luego como en el ejemplo 1 para producir fibras de mezclas polímeras con una relación entre cloruro de polivinilo, alcohol polivinilo y poliacrilamida (conteniendo un producto metilolado) de 55:40:5.
- 5.
10. Se sumergieron las resultantes fibras en un baño acetilador preparado mediante disolución de 10 partes de ácido sulfúrico, 10 partes de sulfato sódico, 7 partes de formaldehído, 73 partes de agua y 7 partes de cristales de cloruro estánnico ( $Cl_4Sn \cdot 5H_2O$ ) durante 45 minutos, a 70°C. Después del mismo proceso de blanqueo del ejemplo 2, se transformaron las fibras acetalizadas en fibras cortas rizadas. Las resultantes fibras cortas poseían superiores propiedades de resistencia a la llama y no mostraron ninguna llama remanente ni reducción en las propiedades de resistencia a la llama, incluso después de una repetida extracción con tricloroetileno o agua caliente.
- 15.
- 20.

#### Ejemplo 4

- A 32 partes de una emulsión acuosa al 20%, preparada por emulsiónado de polietileno clorado (que contenía un 50% en peso de cloro), se mezclaron 67 partes de una solución acuosa al 17% de alcohol polivinilo para preparar una solución de hilado que se sometió luego a un proceso de hilado de emulsión en húmedo para producir fibras de mezcla polímera que contenían un 70% de alcohol polivinilo. Las fibras, obtenidas por el mismo procedi-
- 25.
- 30.



miento del ejemplo 3, mostraron un alto grado de resistencia a la llama.

#### Ejemplo 5

5. A una emulsión acuosa que contenía cloruro de polivinilo como componente principal, se añadieron varias cantidades de alcohol polivinilo para preparar una solución de hilado que se sometió luego a un proceso de hilado de emulsión en húmedo, seguido de un tratamiento térmico en húmedo ( a 95°C), lavado con agua, secado, estirado con calentamiento (2 veces a 160°C y tratamiento térmico (finalmente 7 veces a 230°C), para preparar cuatro clases de fibras con unas relaciones entre cloruro de polivinilo y alcohol polivinilo de 2:8, 4:6, 6:4 y 8:2.
10. Las resultantes fibras fueron acetiladas en un baño acetilador que contenía un 6% de cloruro estánnico un 10% de ácido sulfúrico, un 10% de sulfato sódico, un 7% de formaldehído y un 67% de agua, acabándose en forma de fibras después de su lavado con agua, blanqueo, neutralización y nuevo lavado con agua.
15. Estas cuatro clases de fibras contienen un 2,2%, 1,8%, 1,6% y 1,3% de estaño sustancialmente en forma de ácido estánnico, respectivamente. Todas ellas se descompusieron y carbonizaron al introducirse en una llama, pero no ardieron al retirarse de aquélla, mostrando buenas propiedades de resistencia a la misma.
20. Como control, se intentó preparar fibras con una relación entre cloruro de polivinilo y alcohol polivinilo de 9:1, pero la preparación resultó extremadamente difícil. Las fibras, obtenidas en pequeñas cantidades con dificultad, eran débiles y carecían de valor práctico.
- 25.
- 30.

- Las que se presentaban una relación entre cloruro de polivinilo y alcohol polivinilo de 1:9 eran insatisfactorias en cuanto a resistencia a la llama, a pesar de su contenido en estaño del 2,4% sustancialmente en forma de ácido estánnico, porque continuó la combustión incluso
5. después de retirarse de la llama.

Ejemplo 6

- Se sumergió un haz de fibras de Cordelan (marca comercial de Kojin Co. Ltd.), preparadas por el proceso de hilado de emulsión en húmedo de una emulsión de un copolímero de injerto de cloruro de vinilo y alcohol vinilo y una solución acuosa de alcohol polivinilo ( con una relación total entre cloruro de polivinilo y alcohol polivinilo de 50:50), en una solución acuosa de cloruro estánnico (concentración de estaño del 3%), se exprimió
10. para extraer el licor restante, se lavó con agua y se neutralizó luego con una solución acuosa de 20 g/l de carbonato sódico, lavándose de nuevo con agua y secándose. Las resultantes fibras presentaban una relación entre cloruro de polivinilo y alcohol polivinilo (conteniendo acetal) de 5:5 y un 1,2% de estaño, basado en los
15. principales componentes constitutivos de las fibras, sustancialmente en forma de ácido estánnico. Las fibras mostraron unas propiedades de resistencia a la llama muy superiores en comparación con el Cordelan que no contenía ácido estánnico, mostrando los tejidos preparados
20. con ellas una total ausencia de llama remanente en el método vertical del ensayo de resistencia a la llama (véase tabla). Las propiedades de resistencia a la llama fueron duraderas, pues no se observó ninguna reducción
25. en la repetición del lavado doméstico y de la limpieza
- 30.

387333



en seco. Las propiedades mecánicas, resistencia al calor y a la luz, capacidad de teñido etc., no fueron inferiores a las del Cordelan carente de ácido estánnico.

Tabla I

Muestra	Método AATCC-34-1966			
	Método Boston	Tiempo de llama re- manente.	Tiempo de llama re- manente.	Tiempo de Carboniza- ción
Cordelan sin con- tenido en ácido estánnico	0 - 5 seg	Total- mente quemado	----	Totalmen- te quema- do
Cordelan con con- tenido en ácido estánnico,	0	0	0	4 - 5 cm

POOR QUALITY

# 387333

- 20 -



TABLA II

Resultados del ensayo de resistencia a la llama de acuerdo con la ley de lucha contra incendios.

Muestras	Lavado o limpieza en seco efectuados o no	g/m <sup>2</sup>	Contacto con la llama durante 60"			Contacto con la llama durante 3"			Juicio.
			Tiempo de llama remanente	Tiempo de ascua remanente	Area de carbonización	Tiempo de llama remanente	tiempo de ascua remanente	Area de carbonización	
Tejido de Cordelan común	Ninguno	180	0	0	5.0	0	0	4.5	Pasó
		Tela de algodón	0	0	5.2	0	0	5.8	
		0	0	5.5					
		250	0	0	7.0	0	0	6.0	No pasó
		Tela de tejido plano	0	0	8.0	5.0	0	8.0	
		0	0	10.0					
440	0	0	7.0	0	0	6.0	No pasó		
Tela de tejido triple	0	0	8.5	14.6	0	8.2			
0	0	10.0							



TABLA II (Continuación)

Tejido de Cordeles que contiene ácido estannico	Ninguno	180 Tela de Algodón	0	0	5.0	0	4.0	4.5	Pasó	
			0	0	5.2	0	0	5.0		
			0	0	5.5					
		250 Tela de tejido plano	0	0	6.0	0	0	6.0	Pasó	
			0	0	7.2	0	0	8.0		
			0	0	9.0					
		440 Tela de tejido triple	0	0	8.0	0	0	8.0	Pasó	
			0	0	8.3	0	0	8.0		
			0	0	9.2					
		Después de 10 lavados	180 Tela de Algodón	0	0	5.0	0	0	5.0	Pasó
				0	0	5.5	0	0	6.5	
				0	0	6.1				
	250 Tela de tejido plano	0	0	7.1	0	0	5.2	Pasó		
			0	0	7.8	0	0		7.1	
			0	0	10.0					
	440 Tela de tejido triple	0	0	8.0	0	0	7.5	Pasó		
			0	0	9.2	0	0		9.1	
			0	0	10.1					
	Después de 10 limpiezas en seco	180 Tela de algodón	0	0	5.0	0	0	5.0	Pasó	
			0	0	5.3	0	0	6.0		
			0	0	6.0					
	250 Tela de tejido plano	0	0	6.0	0	0	5.5	Pasó		
			0	0	6.5	0	0		6.3	
			0	0	7.9					
	440 Tela de tejido triple	0	0	8.0	0	0	7.3	Pasó		
			0	0	8.5	0	0		8.2	
			0	0	9.5					

387333

16



- 22 -

#### Ejemplo 7

- Se prepararon películas sometiendo un dope de emulsión de cloruro de polivinilo, obtenido por el mismo procedimiento del ejemplo 1, a las operaciones de fundición, secado y estirado (2 veces) con calentamiento (160°C), de modo que la relación entre los componentes cloruro de polivinilo, alcohol polivinilo y  $H_2SnO_3$  fuese de 50:50:4 ( $4H_2SnO_3$  corresponde al 2,5% de estaño). Las películas de esta composición mostraron superiores propiedades de resistencia a la llama, ya que exhibieron carbonización y descomposición al introducirse en la llama de una lámpara de alcohol, pero no ardieron al retirarse de la llama. Como controles, las películas de una relación de componentes 100:10 entre alcohol polivinilo y  $H_2SnO_3$ , que se prepararon a partir de un dope de una solución acuosa al 17% de alcohol polivinilo en la que se incorporó ácido estánnico, continuaron una violenta combustión y se quemaron por completo.

#### Ejemplo 8

- Se preparó una solución de hilado añadiendo 67 partes de una solución acuosa al 17% de alcohol polivinilo a 33 partes de una mezcla en emulsión que contenía cloruro de polivinilo (20%) y cloruro de polivinilideno (10%) como constitutivos principales y se trató como en el ejemplo 1 para preparar fibras que contenían como constitutivos principales cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno y alcohol polivinilo.

- Las resultantes fibras fueron acetalizadas en un baño acetalizador que contenía un 8% de cloruro estánnico, un 14% de ácido sulfúrico, un 10% de sulfato sódico, un 7% de formaldehído y un 61% de agua. Después de lavarse con agua, blanquearse, neutralizarse y lim-

387333



- 23 -

5. piarse, se preparó una composición fibrosa que presentaba una relación entre cloruro de polivinilo, dicloruro de polivinilo, alcohol polivinilo y  $H_2SnO_3$  de 3:1, 5:5:0,5 y se transformó en tejidos mediante las operaciones de hilado y tejido.

10. Los resultantes tejidos mostraron unas notables propiedades de resistencia a la llama, puesto que pasaron por completo el correspondiente ensayo prescrito en la ley de lucha contra incendios, independientemente del diseño, peso por unidad de área y tipo de agente aceitador empleado para el cabado. Estas propiedades de resistencia a la llama no se redujeron por la repetición de la limpieza en seco y el lavado doméstico. Incluso después de 5 repeticiones de limpieza en seco o 5 repeticiones de lavado doméstico, las fibras pasaron por completo el citado ensayo de resistencia a la llama.

15. Con relación a los diversos ensayos, el método aquí usado se explicará en los adjuntos documentos.

N O T A

20. Descripta suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarse 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 Japón con el número y fecha siguiente

25. nº 7342/70 de 29 de enero de 1.970 y 8965/70 de 3 de febrero de 1.970, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y

30. por lo que se solicita una Patente de invención sobre;

**POOR  
QUALITY**

387333

16



- 24 -

PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE ARTICULOS CONFIGURADOS DOTADOS DE DURADERAS PROPIEDADES DE ELEVADA RESISTENCIA A LA LLAMA, caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento de producción de artículos configurados dotados de duraderas propiedades de elevada resistencia a la llama, caracterizado porque comprende acetalizar un artículo configurado de mezcla polimérica, cuyos principales constitutivos son un polímero de elevado peso molecular que contiene halógeno y alcohol polivinilo, en un baño acetalizador que contiene un aldehído y una sal de estaño de ácido fuerte.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero de elevado peso molecular que contiene halógeno es un miembro seleccionado entre el grupo consistente en polímeros de cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, cloropreno, copolímeros de los citados compuestos, cloruro de polivinilo clorado, polietileno clorado, polipropileno clorado y una mezcla polimérica de los citados polímeros.
15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero de elevado peso molecular que contiene halógeno es cloruro de polivinilo.
20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero de elevado peso molecular que contiene halógeno es un copolímero injertado de cloruro de vinilo sobre alcohol polivinilo.
25. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el baño acetalizador contiene además un ácido fuerte seleccionado entre el grupo consistente en ácido sulfúrico y ácido clorhídrico y un agente anti-
- 30.

387333

- 25 -



dilatador seleccionado entre el grupo consistente en sulfato sódico y sulfato amónico, para conseguir un grado de acetalización que varía entre el 0 y el 60% en peso.

5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el aldehído se selecciona entre el grupo consistente en formaldehído, acetaldehído, furfural, glioxal y benzaldehído.

10. 7.- Procedimiento de producción de artículos configurados dotados de duraderas propiedades de elevada resistencia a la llama, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

A large, stylized handwritten signature in black ink, consisting of several loops and vertical strokes.

16 ENE. 1971

Madrid,  
KABUSHIKI KAISHA KOHJIN.

L. GOMEZ ACEBO Y MODEY  
Firmador F. Hernández Rula

A smaller, more fluid handwritten signature in black ink, located at the bottom left of the page.

POOR  
QUALITY