

408984

25 NOV. 1977



PATENTE DE INVENCION

Le A 13 213-Sp.

408984

Int. Cl.<sup>2</sup>: D01F

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HILOS Y FIBRAS DE  
HOMOPOLIMEROS DE CLORURO DE VINILO.--

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente  
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.--

La presente invención se refiere a un procedi-  
miento para producir fibras e hilos de difícil inflamabili-  
dad, a partir de cloruro de polivinilo sindiotáctico, con  
excelente estabilidad dimensional en agua hirviendo y en  
5. los disolventes halogenados empleados en la limpieza quími-

408984



ca, por ejemplo, tricloro- y percloroetileno.

5. Las fibras de cloruro de polivinilo se cuentan entre las fibras sintéticas más antiguas producidas industrialmente. En comparación con las fibras de poliamida, poliésteres y poliacrilonitrilo el empleo textil de las fibras de cloruro de polivinilo es de menor importancia, ya que las fibras de cloruro de polivinilo hasta ahora empleadas muestran algunos defectos que restringen sus posibilidades de empleo.

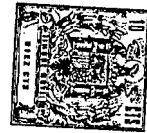
10. El cloruro de polivinilo tradicional, empleado para la fabricación de fibras, se obtiene por el procedimiento de polimerización en masa, en suspensión o en emulsión, a temperaturas entre 20°C y 60°C, bajo el empleo de peróxidos o catalizadores redox como iniciadores para la polimerización. Las fibras hiladas con estos polímeros comienzan a encoger en agua a 60°C y en agua hirviendo tienen solamente un 50 a 60 % de su longitud original.

15. Estas propiedades producen grandes dificultades y limitaciones en la elaboración de estas fibras, según los procedimientos empleados en la industria textil, cuando se ha de realizar un tratamiento térmico de las fibras e hilos, o bien de las estructuras textiles, por ejemplo, en los procesos de fijación o en la tintorería. Al emplear artículos de estas fibras de cloruro de polivinilo se ha de prestar una atención estricta para evitar cualquier temperatura más elevada, ya que también bajo condiciones que son totalmente inofensivas para los textiles de fibras naturales o también para otras fibras sintéticas, se pueden provocar deformaciones por encogimiento de las fibras.

20. Los ensayos para lograr una estabilidad dimensional en las fibras e hilos de cloruro de polivinilo mediante un

25.  
30.

408984



5. tratamiento térmico solo han tenido un resultado muy reducido. Con un tratamiento térmico se reduce la resistencia a la tracción de las fibras a aproximadamente 1 g/dtex, el alargamiento a la rotura aumenta en un 100 % y puede hasta alcanzar valores aún superiores. Bajo sollicitudes mecánicas, debido a su reducida resistencia y su bajo módulo de elasticidad, no pueden estas fibras ofrecer resistencia alguna a la deformación. Los textiles se vuelven más largos bajo los esfuerzos de tracción o se forman abombamientos en los lugares mas sollicitados. Los disolventes halogenados, que en parte se emplean en la limpieza química y en seco, esponjan fuertemente estas fibras tradicionales de cloruro de polivinilo. Un tratamiento con percloroetileno hace que los textiles de estas fibras se encojan mucho y se vuelvan inservibles.
- 10.
15. Las propiedades negativas de las fibras de cloruro de polivinilo convencionales, aquí mencionadas, se explican por la reducida temperatura de cristalización  $T_g$  de unos 65°C y la reducida capacidad de cristalización del cloruro de polivinilo obtenido a temperaturas superiores a 20° según los procedimientos de polimerización usuales. Es sin embargo conocido que según disminuye la temperatura de polimerización se presenta en escala cada vez mayor un enlace sindiotáctico de las moléculas de cloruro de vinilo (J.Pol.Sci. 39; 321 - 334). Al mismo tiempo disminuye el número de las ramificaciones de cadena (Makromol.Chemie 95 (1966), 40 - 51). Estas variaciones en la microestructura de los polímeros producen un destacado aumento de la capacidad de cristalización del cloruro de polivinilo obtenido a temperaturas bajas y conducen por lo tanto a una estabilidad dimensional mejorada en
- 20.
- 25.
30. los objetos fabricados de este cloruro de polivinilo bajo el



calor y en disolventes halogenados.

Con respecto a la constitución estérica sirven para la diferenciación de los cloruros de polivinilo, obtenidos a temperaturas bajas (menos de 0°C) (cloruros de polivinilo de baja temperatura) de los cloruros de polivinilo, que se obtuvieron a temperaturas superiores a los 0°C, preferentemente los métodos de espectroscopia infrarroja.

Como ya se ha descrito, existe una relación directa entre la temperatura de polimerización y la proporción de secuencias sindiotácticas del cloruro de polivinilo. Tanto por Fordham (J.Pol.Sci. 41 (1959), pág. 73 - 82) como por Burleigh (J.A.C.S. 82 (1960) pág. 749) se emplea para la caracterización del grado sindiotáctico la proporción de absorción infrarroja de las bandas de oscilación CCl entre 635 cm<sup>-1</sup> y 692 cm<sup>-1</sup>, adjudicándose a las bandas en 635 cm<sup>-1</sup> unidades de estructura sindiotáctica y a las bandas en 692 cm<sup>-1</sup> unidades de estructura isotáctica. El cociente de las extinciones a 635 cm<sup>-1</sup> y 692 cm<sup>-1</sup> se denomina valor DS (grado de sindiotacticidad).

$$DS = \frac{E_{635 \text{ cm}^{-1}}}{E_{692 \text{ cm}^{-1}}}$$

Para caracterizar los cloruros de polivinilo de baja temperatura se emplea por lo general la indicación del grado de sindiotacticidad. Sin embargo, en algunas publicaciones, que tienen por objeto la obtención de fibras de cloruro de polivinilo de polímeros de baja temperatura, no se hacen indicaciones sobre el grado de sindiotacticidad (valor DS). En estos casos se ha de juzgar, indirectamente por las propiedades de las fibras, la estructura estérica o bien la capacidad de cristalización de los cloruros de po-



408984

livinilo descritos.

5. Se conocen procedimientos para la obtención de fibras de cloruro de polivinilo en los cuales (co)-polímeros de cloruro de vinilo se obtienen a temperaturas por debajo de 20°C con ayuda de sistemas catalizadores especiales y se hilan de dimetilformamida según el procedimiento de hilado húmedo o seco. Estos polímeros se disuelven en las altas concentraciones usuales en las soluciones de hilado, es decir, en más de un 15 % de polímero en dimetilformamida.

10. También se conoce la obtención de fibras de cloruro de polivinilo con un índice de viscosidad AFNOR de 450 o más. El polímero se prepara a temperaturas por debajo de 0°C y se hila en dimetilformamida (DAS 1 289 945). Para la caracterización de cloruros de polivinilo el índice de viscosidad AFNOR no es ninguna magnitud internacionalmente usual. Este índice de viscosidad AFNOR se calcula de

$$\frac{\eta_{\text{Solución}} - 1}{\eta_{\text{Disolvente}}}$$

C

20. es decir, de la viscosidad específica dividido por la concentración de medición que según la Norma asciende a 0,250 g de cloruro de polivinilo en 50 cc de ciclohexanona. Según Huggins (J.A.C.S. 64 (1942), (2716) el índice de viscosidad  $[\eta]$  se puede calcular de la medición de un punto en la que se basa el índice de viscosidad AFNOR

$$\frac{\eta_{\text{spec.}}}{C} = [\eta] + k_H \cdot C [\eta]$$

30. La constante  $k_H$  de Huggins necesaria para este cal-

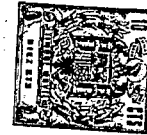


408984

5. culo la determinaron Cernia y Ciampa para el cloruro de polivinilo en 0,4 (J.Pol.Sci. 41 (1959) pág. 75). La concentración C en la ecuación de Huggins se indica en la dimensión gramo/decilitro. Al realizar el cálculo se demuestra que al índice AFNOR de 450 le corresponde un índice de viscosidad  $[\eta] = 3,0 \frac{dl}{g}$ .
10. Como el cloruro de polivinilo de la patente mencionada con un índice de viscosidad AFNOR de 450 como mínimo, correspondiente a un índice de viscosidad de  $3,0 \frac{dl}{g}$  como mínimo, muestra un elevado grado de polimerización es soluble en dimetilformamida, se ha de deducir un reducido grado de sindiotacticidad o bien una reducida capacidad de cristalización. Los cloruros de polivinilo con un índice de viscosidad superior a 3, que tienen un alto grado de sindiotacticidad y una elevada capacidad de cristalización, son de muy difícil solubilidad. La concentración de las soluciones de hilado deberá encontrarse por debajo de un 12 %. Los gastos de recuperación para los disolventes son en este caso muy altos en comparación con la cantidad de fibras fabricadas y ya no está garantizado un procedimiento de producción económico.
15. También se conoce un procedimiento para la obtención de hilos de cloruro de polivinilo de grado altamente sindiotáctico con un peso molecular de 50.000 a 120.000, preferentemente de 60.000 a 85.000 (Publicación de solicitud de patente alemana 1.278.066). Estos pesos moleculares corresponden, según las indicaciones en la mencionada patente, a índices de viscosidad de 1,0 - 1,9, preferentemente 1,3 - 1,6  $\frac{dl}{g}$ .
20. Los cloruros de polivinilo con estos índices de viscosidad relativamente bajos solo se pueden hilar a fibras con propiedades especialmente buenas, es decir, alta estabi-
- 25.
- 30.



5. lidad dimensional en agua hirviendo y disolventes halogenados, si los polímeros muestran un nivel extraordinariamente alto en el valor DS o bien capacidad de cristalización. Tales cloruros de polivinilo se preparan generalmente a temperaturas de  $-45^{\circ}\text{C}$ . Esta temperatura de polimerización baja conduce en el proceso de producción a altos gastos de energía, que recargan la economía del procedimiento.
10. Como se ha demostrado, los procedimientos conocidos para la obtención de fibras de cloruro de polivinilo tienen una serie de desventajas. En parte se encuentran los pesos moleculares de los cloruros de polivinilo empleados extraordinariamente altos. El valor DS o bien la capacidad de cristalización de estos polímeros no debe ser excesivamente alta, ya que entonces disminuiría la solubilidad y con ello la economía en la fabricación de las fibras. En el procedimiento
15. para la fabricación de fibras de cloruro de polivinilo altamente sindiotáctico se ha de trabajar a temperaturas muy bajas. Este procedimiento está recargado de altos gastos de energía.
20. El objeto de la presente invención son hilos y fibras de un polímero de cloruro de polivinilo de baja temperatura, o de un copolímero que contiene como mínimo un 85 % en peso de cloruro de vinilo, con un índice de viscosidad  $[\eta]$  de 2,0 a 2,9 y un valor DS de 2,1 a 2,5. Preferentemente
25. se encuentra el índice de viscosidad  $[\eta]$  en la zona de 2,2 a 2,7. Estos hilos y fibras se caracterizan, por lo tanto, porque para su obtención se hila un polímero de cloruro de vinilo con un 85 % en peso como mínimo de cloruro de vinilo, que tiene un índice de viscosidad  $[\eta]$  de 2,0 a
30. 2,9 y un valor DS de 2,1 a 2,5, que se ha obtenido mediante



5. polimerización por precipitación redox-activada de cloruro de vinilo, en caso dado junto con un máximo de un 15 % en peso de un comonomero en mezclas de alcohol/agua, efectuándose la polimerización en un pH en la zona de 2 a 7 a temperaturas entre  $-10^{\circ}\text{C}$  y  $-40^{\circ}\text{C}$  en presencia de (a) un sistema iniciador de peróxido de hidrógeno y de un ácido sulfónico orgánico, ascendiendo la cantidad del compuesto peróxido a 0,3 - 3,0 % en peso referido a los monómeros empleados, (b) de un formador de complejos de iones Cu-II y ácido etilengiamintetracético y (c) de una sal de litio o zinc.
- 10.

Los hilos y fibras muestran una alta resistencia con reducido alargamiento a la rotura, una alta estabilidad térmica y una buena estabilidad de dimensional en los disolventes halogenados de purificación química. Se pueden obtener según un procedimiento muy económico.

15. Las fibras e hilos de cloruro de polivinilo, según la presente invención, poseen una resistencia a la rotura de 2,2 - 3,5 g/dtex, un alargamiento a la rotura de un 25 - 55 %, un alto módulo de elasticidad, un encogimiento en agua hirviendo inferior a un 2 % y un bajo encogimiento en los disolventes halogenados de purificación química.
- 20.

25. Otro objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de hilos y fibras de homopolímeros de cloruro de vinilo o copolímeros de cloruro de vinilo, que contienen como mínimo un 85 % en peso de cloruro de vinilo, mediante hilado de polímeros de cloruro de vinilo, que se caracteriza porque se hila un polímero de cloruro de vinilo con un índice de viscosidad  $[\eta]$  de 2,0 a 2,9 y un valor DS de 2,1 a 2,5.

30. El procedimiento para la obtención de las fibras



408984

- e hilos de cloruro de polivinilo con alta resistencia, reducido alargamiento a la rotura, alta estabilidad térmica y buena estabilidad dimensional en disolventes halogenados, por hilado de cloruro de polivinilo, se caracteriza porque se
5. hila un cloruro de polivinilo o un copolímero, conteniendo como mínimo un 85 % en peso de cloruro de vinilo, que se ha obtenido por polimerización por precipitación redox-activada de cloruro de vinilo, en caso dado, junto con un máximo de un 15 % en peso de comonomero en mezclas de alcohol/agua,
10. efectuándose la polimerización a un pH entre 2 y 7, preferentemente entre 2 y 6, y a temperaturas entre  $-10^{\circ}\text{C}$  y  $-40^{\circ}\text{C}$  en presencia de (a) un sistema iniciador de agua oxigenada y un ácido sulfínico orgánico, ascendiendo la cantidad de compuesto peróxido de un 0,3 a 3,0 % en peso, referido a los monómeros empleados, (b) un formador de complejos de iones Cu-II y ácido etilendiaminotetraacético y (c) de una sal de litio o de zinc.

20. Para determinar el índice de viscosidad se mide, en la forma usual (Cernia y Ciampa: Makromolekulare Chem. 16 (1955), pág. 177-182), la viscosidad relativa en solución de cloruro de polivinilo en ciclohexanona en dependencia de la concentración. En un procedimiento más simple se puede calcular el índice de viscosidad  $[\eta]$  según la fórmula de Huggins de la medición de un punto.

25. El valor DS se determina según el procedimiento descrito al principio de las extinciones en el espectro infrarrojo a  $635\text{ cm}^{-1}$  y  $692\text{ cm}^{-1}$ . Un valor DS de 2,1 - 2,5 es mostrado por los polímeros que se han obtenido a  $-10^{\circ}\text{C}$  a  $-40^{\circ}\text{C}$ , preferentemente a  $15^{\circ}\text{C}$  a  $-30^{\circ}\text{C}$ .

30. Estos cloruros de polivinilo con una elevada propor-



- ción de secuencias sindiotácticas se obtienen por una polimerización redox-activada en mezclas de alcohol/agua en unos rendimientos de aproximadamente un 60 %, ajustándose el grado de polimerización, por graduación de la temperatura y concentración del peróxido. Para una polimerización de baja temperatura de cloruro de vinilo es muy raro un porcentaje de transformación tan elevado. Por lo general se indican para procedimientos correspondientes rendimientos alrededor de un 20 %.
5. La termoestabilidad de los polímeros, que se emplean según
10. la presente invención en la fabricación de las fibras, es extraordinariamente alta. En la corriente de nitrógeno se disocia a 170°C en tres horas solamente un 1 % del cloruro de hidrógeno existente en el polímero sin estabilizar.
15. Contrario a los cloruros de polivinilo de baja temperatura hasta ahora conocidos, los polímeros de la presente invención no se disuelven en dimetilformamida en forma digna de mención. En dimetilformamida no se puede preparar una solución de hilado. Evidentemente la interacción entre las cadenas de cloruro de polivinilo con una alta proporción de
20. secuencias sindiotácticas y el alto índice de viscosidad, en comparación con el de los cloruros de polivinilo usuales en el mercado, es tan grande, que la capacidad de solvatación de la dimetilformamida, tampoco a temperaturas de 120 - 150°C, es suficiente para disolver el polímero.
25. En los cloruros de polivinilo de esta invención se trata no solo de homopolímeros del cloruro de vinilo, sino también de sus copolímeros. Estos deben contener, como mínimo, un 85 % de cloruro de vinilo. Como comónómeros se pueden emplear ante todo aquellos compuestos etilénicamente insatura-
30. dos que facilitan la tintoreidad de los hilos. Tales compues-



- tos de vinilo son, por ejemplo, el acetato de vinilo, el éster acrílico, el éster metacrílico y el acrilonitrilo. Mediante estos comonomeros se aumenta la entintabilidad con colorantes de dispersión. La modificación con compuestos de
5. vinilo, que contengan grupos ácido sulfónico, disulfimida o carboxilo, mejoran la capacidad de absorción para colorantes básicos. Tales compuestos de vinilo son, por ejemplo, el ácido estirenosulfónico, el ácido metalilsulfónico, la 3-metacrililoilaminobenceno-N-(bencenosulfonil)-sulfonamida
10. o el ácido metacrílico. A los cloruros de polivinilo de la presente invención se les pueden agregar también otros polímeros que mejoren la entintabilidad. Tales aditivos no deben sobrepasar sin embargo un 15 % en peso.
- Se pueden así hilar a hilos o fibras los cloruros
15. de polivinilo altamente sindiotácticos obtenidos según el procedimiento de polimerización muy económico.
- En la tabla dada a continuación se han resumido los datos con cuya ayuda se explica la invención con más detalle.
20. En las muestras de cloruro de polivinilo mencionados en la columna 1 se trata de homopolímeros de cloruro de vinilo que se polimerizaron a temperaturas de  $-20^{\circ}\text{C}$  a  $-30^{\circ}\text{C}$ . Explicaciones generales relacionadas con los índices de viscosidad  $[\eta]$  (columna 2) y los valores DS (columna 3) ya fueron hechos anteriormente. Los detalles experimentales de los métodos de medición más importantes se describen independientemente.
25. Los pesos moleculares de los polímeros de vinilo se pueden variar a través de la concentración de los radicales de partida, referido a la concentración de monómeros efecti-
- 30.



va. Cuanto mayor sea la proporción

$$\frac{\text{Concentración de radicales de partida}}{\text{Concentración de monómeros efectiva}}$$

más reducidos serán los pesos moleculares de los polímeros presentes resultantes.

5.

En el procedimiento, se determina la concentración de radicales de partida esencialmente por la concentración de peróxido en el medio de reacción. Bajo condiciones constantes, se puede decir que la concentración en radicales de partida es aproximadamente proporcional a la concentración de peróxido. Según el presente procedimiento se emplean aproximadamente un 0,3 - 3,0 % en peso de peróxido, referido a la cantidad de monómero empleada. Preferentemente se emplea 0,35 a 1,5 % en peso de compuesto peróxido, referido al monómero.

10.

15.

Los cloruros de polivinilo se hilan todos según el mismo procedimiento a hilos que, a su vez, se someten todos al mismo procedimiento de tratamiento ulterior. Los procedimientos de hilado y de tratamiento ulterior se describen a continuación.

20.

Para la explicación de los valores de medición de las distintas columnas sirven las siguientes indicaciones:

Columna 1: Número del cloruro de polivinilo

" 2: Índice de viscosidad  $\left[ \eta \right] \frac{\text{dl}}{\text{g}}$

25.

" 3: Valor DS

" 4: Concentración de la solución de hilado, % de sustancia activa en la solución

" 5: Proporción de alargamiento máximo posible sin rotura de capilares individuales del hilo

30.

" 6: Resistencia a la rotura de los hilos estirados antes de un tratamiento ulterior

408984



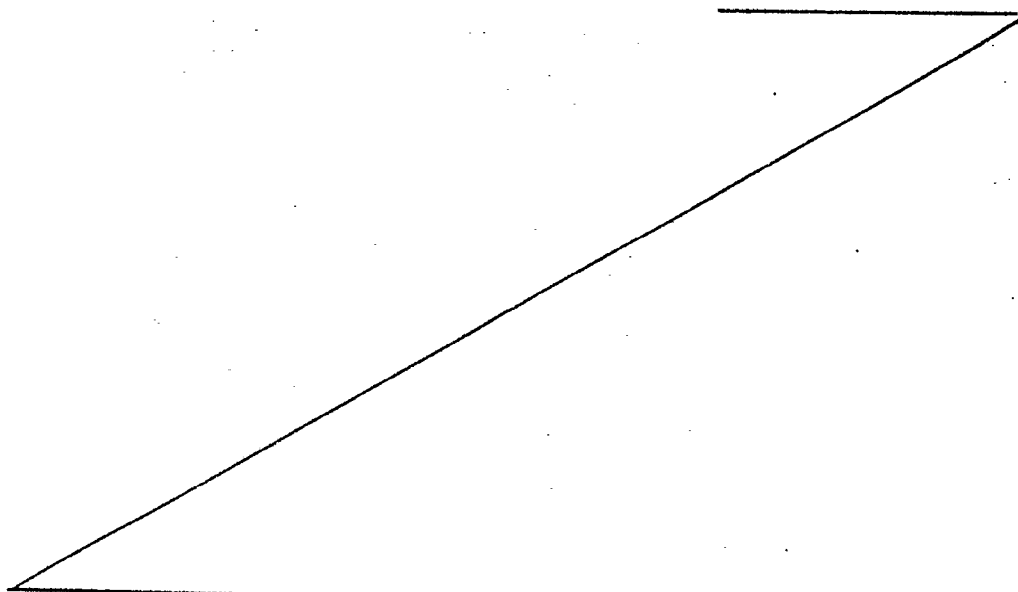
Columna 7: Alargamiento a la rotura de los hilos estirados antes de un tratamiento ulterior

- 5. " 8: Disociación de cloruro de hidrógeno en la corriente de nitrógeno a 170°C en el plazo de 60 minutos, indicación en % en peso, referido a la totalidad de cloruro de polivinilo
- " 9: Resistencia a la rotura de los hilos estirados después de un tratamiento durante 30 minutos en agua hirviendo
- " 10: Alargamiento a la rotura de los hilos estirados después de un tratamiento durante 30 minutos en agua hirviendo
- 10. " 11: Módulo de elasticidad en  $\text{kp/mm}^2$ ; determinado del diagrama de fuerza/alargamiento en la parte lineal con reducido alargamiento
- " 12: Encogimiento por hervos KS en % de la longitud inicial  $L_0$ ;  $L_t$  corresponde a la longitud del hilo después de un tratamiento sin tensión alguna durante 10 minutos en agua hirviendo

$$KS = \frac{L_0 - L_t}{L_0} \times 100$$

15.

- " 13 y 14: Encogimiento de los hilos en tricloroetileno después de 20 minutos, a 40 o bien 80°C, evaluación análoga a 12,
- " 15 y 16: Encogimiento de los hilos al aire después de 1 minuto a 130°C o bien 150°C, evaluación análoga a 12.

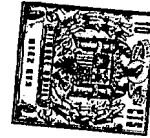


408984



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1er. Grupo	1	1,08	2,20	25	1 : 6,5	1,4	11	0,96	0,7	53	135	3,5	5	39	8	12
	2	1,20	2,29	23	1 : 6,5	1,65	14	1,4	1,2	42	150	2,5	3	31	7	10
	3	1,64	2,30	19	1 : 11	2,7	11	0,84	2,2	33	210	0,5	2	28	5	9
	4	1,72	2,37	20,5	1 : 8	2,1	11	0,68	1,55	38	175	2	1	30	5	8
	5	1,84	2,32	20	1 : 8	3,15	9	0,63	2,5	29	225	1	0,5	30	3	6
	6	1,92	2,35	20	1 : 11	3,4	9	0,20	2,65	32	240	0	1	27	2,5	5
2o Grupo	7	2,04	2,22	19	1 : 10	3,65	9	0,29	2,9	32	275	0,5	0	22	0	1,5
	8	2,14	2,31	19	1 : 11,5	4,1	9	0,20	3,5	22	340	0	1	25	0	2
	9	2,24	2,45	18,5	1 : 10	4,1	8	0,40	3,6	24	355	0	0	18	0	0
	10	2,30	2,50	17,5	1 : 10	3,8	9	0,40	3,2	28	320	0	1	20	0,5	2
	11	2,60	2,10	15,5	1 : 11	3,85	9	0,32	3,2	30	315	0	2	23	1	2,5
	12	2,69	2,25	14,5	1 : 10	3,55	8	0,27	2,8	33	290	0,5	1	22	0,5	1,5
	13	2,80	2,30	15	1 : 9,5	3,9	9	0,41	3,3	27	310	0	0	17	0	0
3o Grupo	14	3,00	2,10	13	1 : 10	3,2	7	0,99	2,5	32	255	0	0	20	0	0,5
	15	3,09	2,33	12,5	1 : 9	2,95	8	0,37	2,2	32	220	1	1	25	2	2,5
	16	3,24	2,40	12,5	1 : 7	3,0	10	-	2,4	30	235	0	0,5	23	1	2
	17	3,42	2,35	11	1 : 8,5	3,2	8	0,44	2,6	28	240	1	2	28	3	3
	18	3,62	2,44	11	1 : 9	2,8	8	0,40	2,2	29	210	0,5	2	24	2,5	3

408984



5. Los cloruros de polivinilo y los hilos de cloruro de polivinilo recogidos en la tabla se han subdividido en tres grupos. Los números 1 - 6 se encuentran en sus índices de viscosidad por debajo, los números 7 - 13 dentro y los números 14 - 18 por encima de la zona según la presente invención. El valor DS de todos los productos es casi igual y se encuentra entre 2,1 y 2,5, es decir, dentro del margen reivindicado.

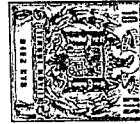
10. De los valores mencionados, que se determinaron en los hilos hilados, son algunos especialmente característicos para el valor de la presente invención. Si se comparan las resistencias a la rotura de los hilos estirados con el índice de viscosidad se ofrece una imagen como la mostrada en la figura 1. En ordenadas se han registrado los índices de viscosidad de los distintos cloruros de polivinilo 1 - 18 y en abscisas las resistencias de hilo máximas logrables según la columna 6 de la tabla 1. En la representación de los distintos puntos de medición se presenta claramente un ancho máximo de la resistencia a la rotura del hilo en la zona reivindicada de índice de viscosidad entre  $[\eta] = 2,0$  y  $[\eta] = 3,0 \frac{\text{dl}}{\text{g}}$ .

15. En principio se aprecia en la figura 2 la misma relación en los hilos encogidos en agua hirviendo cuyas resistencias a la rotura se tomaron de la columna 9 en la tabla 1. Después del proceso de encogimiento se encuentran los valores de resistencia a la rotura en su totalidad en un nivel más bajo.

20. Las propiedades de los hilos de los cloruros de polivinilo con índices de viscosidad  $[\eta] = 2,0$  se han de evaluar en general peor al compararlos con los hilos según la

30.

408984



presente invención.

5. Con un índice de viscosidad  $[\eta] = 1,08$  la termo-estabilidad es mala, solo a  $[\eta] = 1,8$  alcanza el nivel de los productos según la presente invención. Asimismo, los valores de encogimiento en agua hirviendo, en tricloroetileno a 40°C, y a 80°C, así como en aire a 130°C y 150°C, demuestra que los cloruros de polivinilo con índices de viscosidad  $[\eta]$  inferiores a 2,0, que se obtuvieron según el procedimiento descrito y que poseen un valor DS comparable, poseen un comportamiento más desfavorable. La resistencia de los hilos del tercer grupo, es decir, los hilos de cloruro de polivinilo con un índice de viscosidad  $[\eta]$  superior a 3,0, se encuentra en un alto nivel, si bien no son tan altos como en la zona según la presente invención del segundo grupo. Lo mismo vale para los otros valores. En la figura 3 se ha representado la relación entre el índice de viscosidad y la concentración de hilado máxima posible. Esta concentración máxima posible se obtiene de la solubilidad de los cloruros de polivinilo en ciclohexanona a 150 - 156°C, es decir, en el punto de ebullición de la ciclohexanona y el punto de gelificación de la solución al enfriar.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Con concentraciones más altas, las soluciones de hilado tienden más rápidamente a gelificar y se pueden presentar perturbaciones al hilar. La temperatura de gelificación no debiera sobrepasar los 130°C, a ser posible los 115°C. Las concentraciones de la solución de hilado, aquí indicadas, se han seleccionado de manera que la temperatura de gelificación se encuentre en unos 115°C.

30. Según se aprecia de la figura 3 las concentraciones de solución de hilado máximas de los cloruros de polivinilo



con un valor DS alrededor de 2,4 bajan con un índice de viscosidad de  $[\eta] = 2,8$  por debajo de un 15 %. En esta zona ya no está garantizada la economía del procedimiento para la obtención de fibras de cloruro de polivinilo.

5. Las fibras según la presente invención se pueden obtener tanto según el procedimiento de hilado en húmedo como en seco. Para ambos procedimientos de hilado se emplean soluciones de hilado al 15-20%, libres de gel, del cloruro de polivinilo altamente sindiotáctico o bien de un copolímero de un 85 % como mínimo de cloruro de vinilo a una temperatura de 130 - 155°C en ciclohexanona. Las soluciones de hilado pueden contener en caso dado pigmentos, materiales de carga, estabilizadores u otros productos.
10. Al hilar en húmedo, se prensa la masa de hilado a través de una tobera calentada hacia un baño de precipitación adecuado, por ejemplo, una mezcla binaria o ternaria de ciclohexanona, agua y un facilitador de la disolución o una mezcla de agua y glicol o bien glicoléter, tal como etilenglicol, di- y trietilenglicol, etilenglicolmonometil- o bien -monoetiléter. Los hilos que se forman se estiran después de un intenso lavado en dos etapas para mejorar la orientación y la cristalinidad. Un estirado previo se efectúa en agua caliente, un estirado ulterior a temperaturas entre 100°C y 160°C sobre un cilindro calentado, en aceite caliente, en vapor caliente o en aire caliente. La proporción de estirado en cada caso se encuentra, como se desprende de la tabla 1, entre 1:9 y 1:11, en casos más raros también por encima. A continuación se termofijan los hilos además a 180-220°C en el aire o en vapor bajo tensión. Para mejorar la estabilidad térmica y a los disolventes se enco-
15. 20. 25. 30.



gen finalmente los hilos en agua de 100 - 120°C.

5. También en el procedimiento de hilado en seco, la solución de hilado ha de tener una temperatura de 100 - 120°C para evitar una gelificación de la solución y con ello perturbaciones al hilar. La solución de hilado se impulsa, a través de una tobera calentada, hacia una cuba de hilado calentada con aire a 150 - 220°C y los hilos que se forman se enrollan a una velocidad de 100 - 300 m/min sobre bobinas. Las posteriores etapas del procedimiento del tratamiento ulterior corresponden al desarrollo antes descrito.

10. Las fibras correspondientes a la invención se pueden emplear, debido a sus buenas propiedades, tales como alta resistencia y alargamiento, elevado módulo de elasticidad, muy buena estabilidad a los disolventes orgánicos y al agua hirviendo, la excelente estabilidad dimensional a temperaturas más elevadas y la difícil inflamabilidad adherente al cloruro de polivinilo, para todos los procesos usuales para la elaboración de textiles. Esta ulterior elaboración se puede realizar en forma pura o en mezcla con

15. fibras naturales o sintéticas, tales como, por ejemplo, lana, algodón, fibras acrílicas, celulosa y fibras de acetato. Aplicaciones posibles son, en primer lugar, en el terreno de los textiles de difícil inflamabilidad, tales como tapices, alfombras, especialmente alfombras de pelo largo, telas decorativas, materiales para revestimientos tapiceros, mantas, etc. La buena capacidad retenedora de calor, así como su tacto blando, caliente permiten su empleo para ropa interior y tricotados, así especialmente para vestimenta de niños. Otros terrenos de aplicación se

20. encuentran en el sector industrial donde la buena estabili-

25.

30.



dad de las fibras de cloruro de polivinilo sindiotáctico se ofrece contra los ácidos, lejías, disolventes e influencias atmosféricas, así por ejemplo, en las telas filtrantes y vestidos protectores.

5. A continuación se explican con más detalle los métodos de medición que contribuyen esencialmente a la caracterización de las fibras de cloruro de polivinilo de la presente invención:

10. El valor DS del cloruro de polivinilo se determina de las extinciones del polímero en el infrarrojo a  $635 \text{ cm}^{-1}$  y  $692 \text{ cm}^{-1}$  y formación de la proporción

$$DS = \frac{E_{635 \text{ cm}^{-1}}}{E_{692 \text{ cm}^{-1}}}$$

15. Para la medición sirven láminas que se obtienen según la técnica siguiente:

En cada caso 300 mg de cloruro de polivinilo se disuelven a  $140^{\circ}\text{C}$  en 5 cc de ciclohexanona.

20. La solución se enfría rápidamente y sobre placas de vidrio, decapadas con ácido fluorhídrico, se cuelean capas cuneiformes. Mediante esta forma de cuñas se garantiza de que se forman zonas de lámina en las cuales la medición infrarroja da intensidades de bandas óptimas en la zona de permeabilidad de un 25 % a un 50 %. Se extrae dos veces
25. en metanol hirviendo durante una hora y después se seca en vacío.

30. La medición infrarroja se realiza con un espectrofotómetro de rejilla de doble rayo (Modelo Perkin-Elmer 42). La evaluación se efectúa según el procedimiento de líneas base colocándose la línea de base entre los mínimos en  $775$



408984

cm<sup>-1</sup> y 555 cm<sup>-1</sup>.

5.

El índice de viscosidad  $[\eta]$  se determina según procedimientos conocidos. El cloruro de polivinilo se disuelve en la zona de concentración de aproximadamente  $c = 0,2 \%$  a  $c = 0,6 \%$  en ciclohexanona a 130°C en 30 minutos. Las mediciones de la viscosidad se efectúa a 25°C en un viscosímetro de Ubbelohde de la firma Schott y Gen con el capilar I. Se necesitan como mínimo tres mediciones bajo distintas concentraciones de las cuales se desprende

10.

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{solución}}{\eta_{disolvente}}$$

o bien  $\eta_{spec.} = \eta_{rel} - 1$ .

15.

Del registro de  $\frac{\eta_{spec.}}{C}$  contra C se obtiene por extrapolación a  $C = 0$  el índice de viscosidad  $[\eta]$ . (La extrapolación sobre el gradiente de velocidad  $G = 0$  se puede descartar en el presente margen de pesos moleculares).

20.

Las termoestabilidades se miden según el procedimiento de Geddes (European Pol. Journal, 3 (1967), pág. 267 - 281). Una muestra de cloruro de polivinilo de 625 mg se calienta en una corriente de nitrógeno a 170°C. El ácido clorhídrico que se libera a esta temperatura en una hora se pasa con el nitrógeno a un recipiente, allí se absorbe agua y se valora con lejía sódica  $\frac{n}{100}$ . Como indicador sirve rojo de metilo. Las indicaciones se efectúan en % en peso del cloruro de hidrógeno disociando, referido al peso inicial.

25.

Ejemplo 1

Un recipiente de polimerización provisto de agitador se alimenta de la manera siguiente (todas las indicaciones en partes en peso):

30.

400 partes de metanol, 900 partes de agua desalada, 0,2 partes de sulfato de cobre, 0,2 partes de laurilsul-

408984

- 21 -

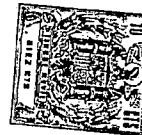


- sulfato de sodio, 0,125 partes de ácido etilendiaminotetracético, 0,6 partes de hidroximetilsulfonato de sodio y 0,1 partes de  $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ . Después de haber enjuagado el reactor con nitrógeno y enfriarle a  $-25^\circ\text{C}$  se introduce en la solución
5. agitada una mezcla de 20 partes de metanol, 20 partes de agua desalada y 1 parte en peróxido de hidrógeno al 30 %. Después de 30 minutos se agregan 300 partes de cloruro de vinilo, debiéndose mantener la temperatura en el recinto de reacción constante a  $-25^\circ\text{C}$ . En el transcurso de 2 horas se
10. introduce una mezcla de 0,8 partes de hidroximetilsulfonato de sodio, 0,06 partes de laurilsulfato de sodio así como, desde otro depósito de almacenamiento, una mezcla de 200 partes de metanol, 200 partes de agua desalada y 2 partes de peróxido de hidrógeno (al 30%). Se vuelven a impulsar a continuación 200 partes de cloruro de vinilo en el recipiente
15. de reacción. Después de 15 horas se vierte la pulpa de polímero bajo agitación en una mezcla de 2000 partes de agua, 20 partes de LiCl y 2 partes de piro sulfito de sodio.

- El precipitado se separa por centrifugación, se
20. lava con agua y se seca. Se obtienen 305 partes (61 % de la teoría) de un polímero blanco con un índice de viscosidad de 2,55 y un valor DS de 2,30.

#### Ejemplo 2

- 100 partes en peso del polímero descrito en el
25. ejemplo 1 (índice de viscosidad 2,5, valor DS 2,30) se disuelven, a  $140^\circ\text{C}$ , en 505 partes en peso de ciclohexanona bajo adición simultánea de 1,5 partes en peso de estabilizador orgánico de estaño. La solución de hilado obtenida se filtra a  $135^\circ\text{C}$  y mediante una bomba de engranajes calentada
30. se impulsa a través de un tobera de hilado asimismo calenta-

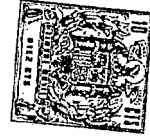


da. A través de la tobera de hilado 300 con un diámetro de agujero de 0,08 mm se impulsan por minuto 38,5 g de solución, lo que corresponde a 6,35 g de CPV.

5. El baño de precipitado se compone de una mezcla de un 20 % de ciclohexanona, un 30 % de isopropanol y un 50 % de agua. La temperatura del baño de precipitación asciende a 60°C. El haz de hilos se extrae a 7 m/min de la tobera, a continuación se lava intensamente con agua de 60-80°C. Finalmente se estira el haz de hilos en agua hirviendo en una proporción de 1:3,5, se seca con aire de 120°C en un armario secador y después se estira en un cilindro calentado a 150°C en una proporción de 1:3,0, se dota de preparado antiestático y a 63 m/min se enrolla sobre bobinas.
10. Los hilos tienen, medido en un aparato de rotura Wolpert EZR 3, con una longitud de sujeción de 50 cm, las siguientes propiedades:
- |                          |                          |
|--------------------------|--------------------------|
| Título                   | = 865 dtex/300           |
| Resistencia              | = 3,8 g/dtex             |
| Alargamiento a la rotura | = 9,5 %                  |
| Módulo de elasticidad    | = 725 kp/mm <sup>2</sup> |
20. En un ulterior proceso de trabajo se termofijan los hilos en vapor de 220°C bajo tensión durante 4 segundos. A continuación se cortan los hilos y se tratan bajo presión en agua de 120°C presentándose un encogimiento de aproximadamente un 15-20%. La medición de la resistencia a la rotura y el alargamiento a la rotura de las fibras de mechón se efectúa con el Tafegraph Tipo 4 en una longitud de sujeción de 20 mm.
- 25.



- Título = 3,3 dtex  
 Resistencia a la rotura = 3,25 g/dtex  
 Módulo de elasticidad = 325 kp/mm<sup>2</sup>  
 Encogimiento en agua hirviendo (KS) = 0 %  
 Encogimiento en tricloroetileno a 40°C = 2 %  
 Encogimiento en aire de 130°C = 0 %
- 5.
- Ejemplo 3
- 100 partes en peso de un cloruro de polivinilo polimerizado a -25°C con el índice de viscosidad  $[\eta] = 2,15$  y el valor DS de 2,30, se disuelven en 425 partes en peso de ciclohexanona bajo adición de 1,5 partes en peso de un estabilizador de estaño a 140°C y como en el ejemplo 2 se hila a hilos. Los hilos extraídos de la tobera a 7 m/min se estiran, después de lavar en agua de unos 60°C, en agua
15. hirviendo en una proporción de 1:4,0, se secan en aire ambiente de 120°C y en un cilindro caliente con una temperatura de superficie de 150°C se estira en una proporción de 1:2,96.
- Se midieron los siguientes valores textiles:
20. Título = 580 dtex 200  
 Resistencia a la rotura = 4,15 g/dtex  
 Alargamiento a la rotura = 8 %  
 Módulo de elasticidad = 1010 kp/mm<sup>2</sup>
- Después del tratamiento ulterior descrito en el
25. ejemplo 2 se obtienen fibras de mechón con los siguientes valores:
- Título = 3,3 dtex  
 Resistencia = 3,6 g/dtex  
 Alargamiento = 24 %
30. Módulo de elasticidad = 400 kp/mm<sup>2</sup>



Encogimiento en agua hirviendo (KS) = 0 %

Encogimiento en tricloroetileno a 40°C = 2 %

Encogimiento en aire de 130°C = 0 %

Ejemplo 4

5. 100 partes en peso de un cloruro de polivinilo polimerizado según el ejemplo 1 con un índice de viscosidad de  $[\eta] = 2,30$  y un valor DS de 2,5, se disuelven a 140°C en 470 partes en peso de ciclohexanona que contiene 1,5 partes en peso de un estabilizador de estaño.

10. El baño de precipitación se compone en este ensayo de un 50 % de agua y un 50 % de etilenglicol. Los hilos se extraen de la tobera a 7 m/min (agujero 200/0,1 mm) se lavan, se extiran en agua hirviendo 1:4,0, se secan y se extiran a 150°C 1:2,25.

15. Las mediciones dieron los siguientes valores:

Título = 1120 dtex/200

Resistencia a la rotura = 3,7 g/dtex

Alargamiento a la rotura = 9 %

Módulo de elasticidad = 680 kp/mm<sup>2</sup>

20. Las fibras de mechón tenían las siguientes propiedades:

Título = 6,6 dtex

Resistencia = 3,1 g/dtex

Alargamiento a la rotura = 35 %

25. Módulo de elasticidad = 300 kp/mm<sup>2</sup>

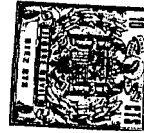
Encogimiento en agua hirviendo = 0 %

Encogimiento en tricloroetileno a 40°C = 0,5 %

Encogimiento en aire de 130°C = 0 %

Ejemplo 5

30. 100 partes en peso del cloruro de polivinilo descri



to en el ejemplo 1 (índice de viscosidad  $[\eta] = 2,5$ , valor DS 2,30), se disuelven a 140°C en 525 partes en peso de ciclohexanona que contiene 1,5 partes en peso del estabilizador orgánico de estaño.

5. La solución se impulsa por la bomba de hilado calentada, a través del cabezal hilador de 135°C (agujero 72, con 0,1 mm de diámetro de agujero) en una cuba de secado. La temperatura del aire en la tobera asciende a 140°C, las temperaturas del aire en la cuba ascienden en la parte superior a 185°C en la parte inferior a 210°C. Los hilos se extraen a 300 m/min. A continuación se estiran los hilos en agua hirviendo 1:1,75 y después a 150°C nuevamente 1:2,3.
- 10.

Se miden los siguientes valores textiles:

- Título = 190 dtex
15. Resistencia = 3,7 g/dtex
- Alargamiento a la rotura = 8 %
- Módulo de elasticidad = 680 kp/mm<sup>2</sup>

Las fibras de mechón obtenidas según el ejemplo 2 tienen las siguientes propiedades:

20. Título = 3,0 dtex
- Resistencia = 3,3 g/dtex
- Alargamiento a la rotura = 3,0 %
- Módulo de elasticidad = 350 kp/mm<sup>2</sup>
- Encogimiento en agua hirviendo = 0,5 %
25. Encogimiento en tricloroetileno de 40°C = 1,5 %
- Encogimiento en aire de 130°C = 0 %

#### Ejemplo 6

- 100 partes en peso de un cloruro de polivinilo descrito en el ejemplo 1. peso con un índice de viscosidad de  $[\eta] = 3,25$  y un valor DS de 2,40, se disuelven a 140°C en
- 30.



408984

700 partes en peso de ciclohexanona que contiene 1,5 partes en peso de un estabilizador orgánico de estaño. Según el ejemplo 2 se hilan los hilos, se lavan y se estiran manteniéndose en el agua una proporción de estirado de 1:3,0 y a 150°C de 1:2,17.

5.

Se midieron los siguientes valores textiles:

- Título = 880 dtex/300
- Resistencia a la rotura = 2,9 g /dtex
- Alargamiento = 10 %
- Módulo de elasticidad = 600 kp/mm<sup>2</sup>

10.

Las fibras de mechón, asimismo obtenidas según el ejemplo 2, se pueden caracterizar mediante los valores siguientes:

- Título = 3,3 dtex
- Resistencia = 2,4 g/dtex
- Alargamiento = 30 %
- Módulo de elasticidad = 240 kp/mm<sup>2</sup>
- Encogimiento en agua hirviendo = 0 %
- Encogimiento en tricloroetileno de 40°C = 2 %
- Encogimiento en aire de 130°C = 1 %

15.

20.

Ejemplo 7

En este ejemplo se emplea cloruro de polivinilo con un índice de viscosidad  $[\eta] = 1,6$  dl/g y un valor DS de 2,4. Se disuelven 100 partes en peso de este cloruro de polivinilo en 410 partes en peso de ciclohexanona a 140°C bajo adición de 1,5 partes en peso de un estabilizador de estaño orgánico. Los hilos hilados en húmedo, análogamente al ejemplo 2, se estiran en agua hirviendo en 1:3,5 y a 150°C en 1:2,86.

25.

30.

Se obtienen hilos con las siguientes propiedades:

408984

- 27 -



Título = 850 dtex/300  
Resistencia a la rotura = 2,55 g/dtex  
Alargamiento a la rotura = 11 %  
Módulo de elasticidad = 420 kp/mm<sup>2</sup>

5. La ulterior realización del procedimiento es asimismo según el ejemplo 2.

Las fibras de mechón tienen las siguientes propiedades:

Título = 3,3 dtex  
10. Resistencia a la rotura = 2,0 g/dtex  
Alargamiento a la rotura = 33 %  
Módulo de elasticidad = 210 kp/mm<sup>2</sup>  
Encogimiento en agua hirviendo = 0,5 %  
Encogimiento en tricloroetileno a 40°C = 2 %  
15. Encogimiento en aire de 130°C = 4 %

N O T A

20. 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 Alemania, con fecha 26 de Noviembre de 1.971, bajo el número P 21 58 581.9; acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo

25. lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:  
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HILOS Y FIBRAS DE HOMOPOLIMEROS DE CLORURO DE VINILO; caracterizándose por lo siguiente:

30. 1.- Procedimiento para la obtención de hilos y fi-



5. bras de homopolímeros de cloruro de vinilo, o de copolímeros que contienen como mínimo un 85 % en peso de cloruro de vinilo, mediante hilado de polímeros de cloruro de vinilo, caracterizado porque se hila en seco o en húmedo un polímero de cloruro de vinilo con un índice de viscosidad  $\eta_{sp}/c$  de 2,0 a 2,9 y un valor DS de 2,1 a 2,5.

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero de cloruro de vinilo se obtiene mediante polimerización por precipitación redox-activada de cloruro de vinilo, en caso dado junto con un máximo de un 15 % de un comonomero en mezclas de alcohol/agua, efectuándose la polimerización a un pH en la zona de 2 a 7 a temperaturas entre  $-10^{\circ}\text{C}$  y  $-40^{\circ}\text{C}$  en presencia de (a) un sistema iniciador de peróxido de hidrógeno y un ácido sulfínico, donde la cantidad de compuesto peróxido asciende a 0,3 a 3,0 % en peso, referido a la cantidad de monómeros empleados, (b) de un formador de complejos de iones Cu-II y ácido etilendiaminotetraacético y (c) una sal de litio o de zinc.

15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la polimerización se efectúa a un pH entre 3 y 6 a temperaturas entre  $-15^{\circ}\text{C}$  y  $-30^{\circ}\text{C}$ .

20. 4.- Procedimiento para la obtención de hilos y fibras de homopolímeros de cloruro de vinilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25. Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina por una sola cara.

25 NOV. 1972

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEY

p. p. Firmados L. García Fernández

408984

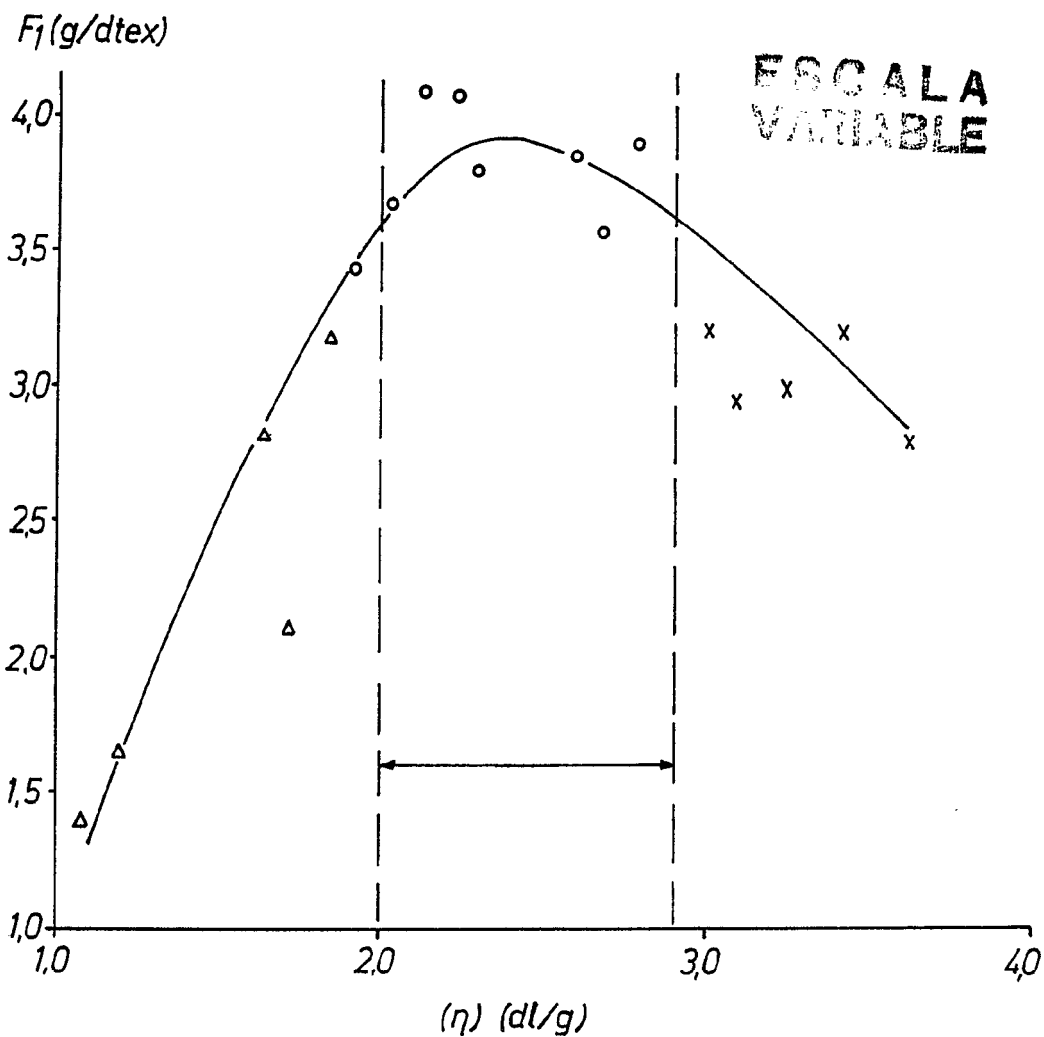
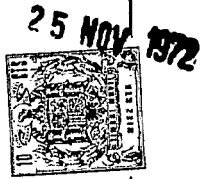


FIG. 1

Madrid 25-NOV-1972

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER  
p. Firmado: L. Gual Fernández  
*L. Gual Fernández*

408984



$F_2$  (g/dtex)

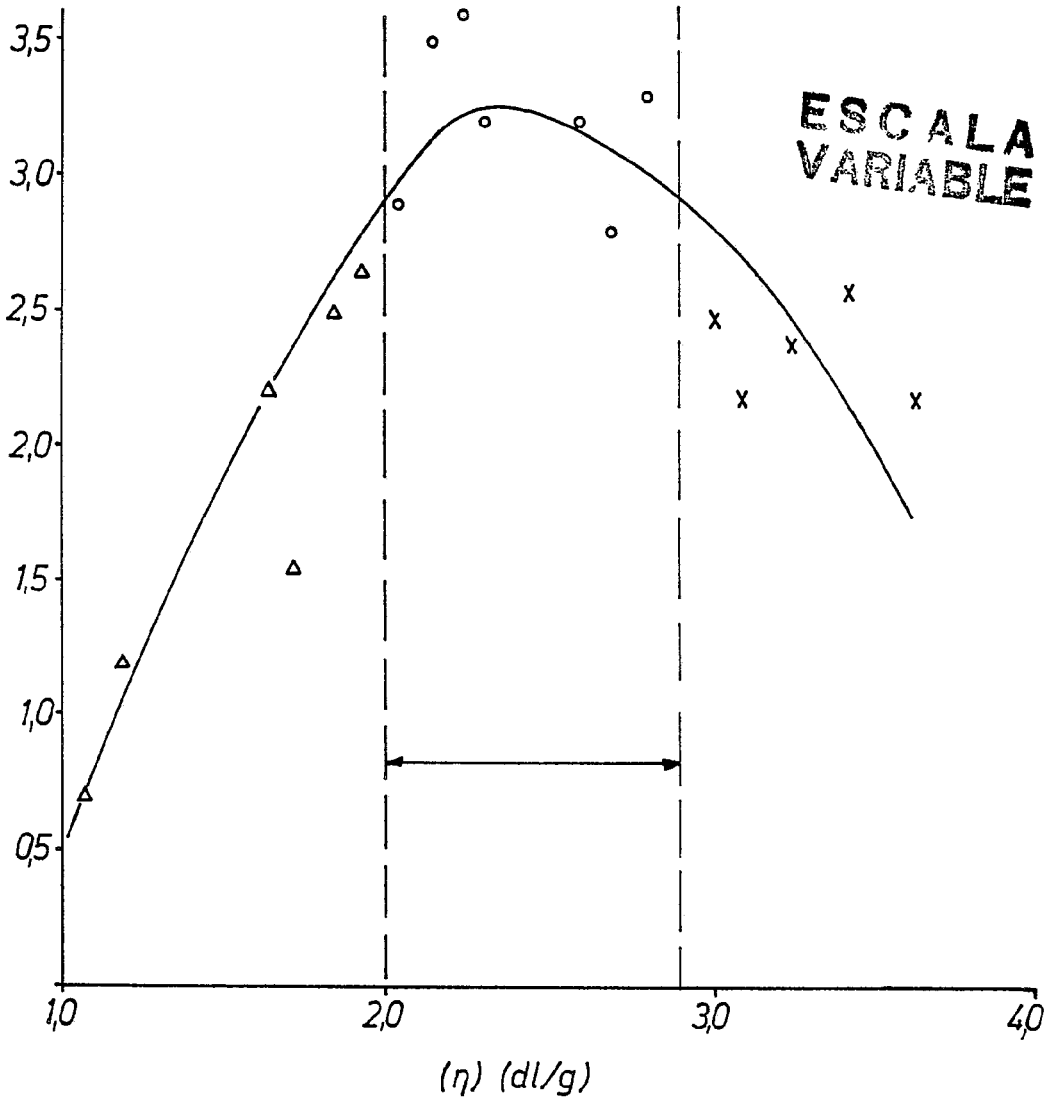


FIG. 2

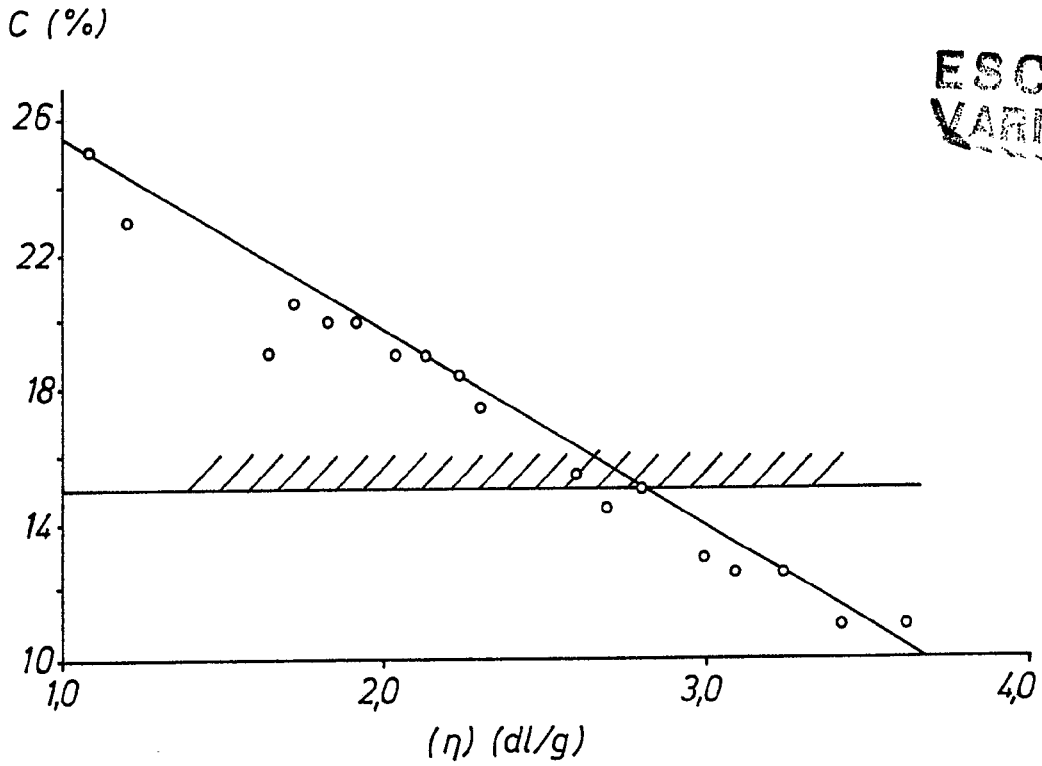
25 NOV. 1972

Madrid

I. GOMEZ ACEBO Y MODET  
p. p. Firmado: L. Gasta Forastérez

408984

25 NOV 1972



ESCALA VARIABLE

FIG. 3

25 NOV. 1972

Madrid \_\_\_\_\_

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER  
p. p. Firmado: L. Gasta Fernández