

412943

PATENTE DE INVENCIÓN

f.2557.

412943

23



FC-16-4-75

Int. Cl.: (G03C, D01F) // G08F

*Memoria Descriptiva*

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR FIBRAS Y PELICULAS DE  
POLIMEROS VINILICOS.

=====

*Solicitante:* KOHJIN CO., LTD., entidad japonesa, residente en No.1-1  
1-chome, Shimbashi, Minato-ku, Tokyo, Japón.

=====

Esta invención se relaciona con la producción  
de nuevas fibras hiladas a partir de una emulsión y con  
otros artículos compuestos de polímeros vinílicos que  
contienen cloro en los cuales una parte de los polímeros  
vinílicos que contienen cloro está injertada a un colágeno

412943



ro soluble en agua especial, y un alcohol polivinílico (de aquí en adelante abreviado como PVA) como constituyentes principales. Esta invención se relaciona también con un procedimiento para la reducción de dichas fibras y artículos. Hasta 5. el presente, los polímeros vinílicos que contienen cloro han estado limitados al cloruro de polivinilo (denominado de aquí en adelante como PVC) y/o cloruro de polivinilideno (denominado de aquí en adelante como PVdC) en el grupo de polímeros vinílicos obtenidos mediante polimerización de monómeros vinílicos que contienen uno o más átomos de cloro. 10.

El procedimiento para fabricar fibras y películas compuestas de un polímero hidrófobo o polímeros vinílicos que contienen cloro, y un polímero hidrófilo o PVA, ya es conocido, en cuyo proceso la polimerización en emulsión se realiza 15. en un medio de dispersión acuoso en presencia de un catalizador y un emulsionante y la emulsión obtenida de polímeros vinílicos que contienen cloro se mezcla con PVA como matriz (el cual se refiere a un polímero soluble en agua capaz de facilitar la emulsión para coagular en fibras en el proceso de 20. coagulación) para preparar licores de hilatura que a continuación se hilan a fibras y películas.

Sin embargo, el licor de hilatura preparado mediante el proceso convencional no es estable de modo que el estado emulsionante llega a deteriorarse con el transcurso del tiempo, 25. produciendo un precipitado, y produciéndose no solo en una dificultad de hilatura sino también en una disminución notable de la calidad de las fibras y películas preparadas a partir del mismo. En adición, el contenido de polímeros vinílicos que contienen cloro en las fibras y películas preparadas mediante 30. un proceso convencional es normalmente inferior al 30 % a in-

412943

- 3 -



- cluso a duras penas superior al 50 %. Esta razón surge del fallo en la hilatura, es decir, cuando se mezclan polímeros vinílicos que contienen cloro en una proporción de mezcla inferior al 30 %, puede realizarse la hilatura de forma homogénea, llegando a ser difíciles de realizar otros tratamientos tales como la hilatura y estirado, perjudicándose ciertas propiedades mecánicas puesto que los polímeros vinílicos que contienen cloro están contenidos en una gran cantidad en un estado no homogéneo.
- 5.
10. Con el fin de salvar los defectos anteriormente mencionados, los presentes inventores han llevado a cabo investigaciones fundamentales. Como resultado, se ha encontrado que una emulsión de polímeros vinílicos que contienen cloro, conteniendo un nuevo constituyente, preparados mediante injerto
15. de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno sobre un polímero soluble en agua especial, el cual se mencionará más adelante, se mezcla muy favorablemente con una matriz consistente principalmente en PVA, para dar un licor estable, pudiéndose producir a partir de dicho licor, mediante hilatura o fabricación
20. en película, nuevas fibras y otros artículos que se caracterizan por una excelente calidad, la cual no podría esperarse a partir de las fibras y artículos preparados mediante cualquier proceso convencional. La entidad solicitante ha realizado ulteriores investigaciones que se han traducido en la presente invención.
- 25.
- La presente invención se relaciona con la producción de nuevas fibras y otros artículos, tales como películas, compuestos de PVA, polímeros vinílicos que contengan cloro y un nuevo polímero de injerto, en los cuales los polímeros vinílicos que contienen cloro están injertados sobre un polímero so-
- 30.

412943



- luble en agua. Igualmente, la presente invención se relaciona con un procedimiento para fabricar dichas fibras y artículos, en el cual la polimerización en emulsión se realiza en presencia de un catalizador soluble en agua y de un emulsionante en solución acuosa que contiene uno o más polímeros solubles en agua seleccionados del grupo consistente en poliacrilamida (denominada de aquí en adelante como PAM), poliacrilamida metilolada (denominada de aquí en adelante como M-PAM), PVA, copolímeros solubles en agua de PAM (denominados de aquí en adelante como copolímeros PAM) y copolímeros solubles en agua de M-PAM (denominados de aquí en adelante como copolímeros M-PAM) y copolímeros de injerto solubles en agua de PVA (denominados de aquí en adelante como copolímeros PVA) con la adición de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno para preparar una emulsión de polímeros vinílicos que contienen cloro en los cuales una parte del cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno está injertada sobre el polímero soluble en agua anteriormente mencionado y, a continuación, se añade PVA como matriz a la emulsión para preparar licores que a continuación se deshidratan y coagulan.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.

- La característica de la presente invención consiste en el empleo de una nueva emulsión de polímeros vinílicos que contienen cloro, conteniendo un polímero de injerto de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno, injertado sobre un polímero soluble en agua, con lo cual se prepara el licor de hilatura por adición de una cantidad de 40-250 % de PVA basado en los polímeros vinílicos que contienen cloro incluyendo los polímeros vinílicos injertados que contienen cloro a los polímeros vinílicos que contienen cloro, teniendo la emulsión una viscosidad baja (por debajo de 200 cp) y unas partículas
- 25.
  - 30.

412943

- 5 -



5. de un tamaño fino (inferior a un diámetro de 600 Å) obtenidos mediante la polimerización de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno en un medio de dispersión acuoso que contiene un polímero soluble en agua, especial, seleccionado, junto con un catalizador y un emulsionante.

10. La emulsión de los polímeros vinílicos que contienen cloro, de la presente invención, tienen una estabilidad muy elevada y una buena miscibilidad con la matriz. Los licores de hilatura resultantes son también estables de forma que no se producen precipitados debido a la desemulsificación con el transcurso del tiempo, y de modo que la viscosidad de los licores de hilatura no incrementa de forma anormal. Las fibras y otros artículos así obtenidos a partir del licor de hilatura mediante deshidratación y coagulación, pueden contener polímeros vinílicos que contienen cloro en una proporción elevada en comparación con las fibras y otros artículos obtenidos mediante procesos convencionales. Por otra parte, son también excelentes en lo que respecta a resistencia térmica, capacidad de teñido, resistencia al fuego y resistencia a los productos químicos.

20. Ejemplos de polímeros solubles en agua especiales, utilizables en la presente invención, son PAM, M-PAM, PVA, copolímeros PAM, copolímeros M-PAM y copolímeros PVA.

25. El PAM se produce mediante polimerización de acrilamida en su solución acuosa. El M-PAM se produce mediante polimerización de acrilamida metilolada en su solución acuosa, o mediante la metilolación de PAM con formaldehído. El copolímero PAM se produce mediante la copolimerización de uno o más monómeros polimerizables seleccionados del grupo consistente en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido alilsulfónico,

30.



- ácido metalilsulfónico, ácido estirenosulfónico, sales de los mismos, y derivados de acrilamida, tales como acrilamida metilolada, diacetona-acrilamida, etc., con acrilamida, o mediante las modificaciones de PAM utilizando la hidrólisis parcial,
5. o mediante la polimerización de injerto de acrilamida sobre polímeros solubles en agua; los copolímeros M-PAM se producen de forma similar a la producción de los copolímeros PAM mediante el empleo de acrilamida metilolada, o mediante la metilolación de copolímeros PAM con formaldehído. Los copolímeros
10. PVA se producen mediante la polimerización de uno o más monómeros seleccionados del grupo consistente en acrilamida, acrilamida metilolada y los monómeros polimerizables anteriormente mencionados aplicables para la producción de copolímeros PAM en una solución acuosa de PVA.
15. Es preferible que la emulsión de la presente invención, que contiene polímeros vinílicos conteniendo cloro, como un constituyente principal, producida mediante la polimerización en emulsión de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno, en presencia del polímero de espina dorsal anteriormente mencionado
20. (cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno se injerta sobre el polímero soluble en agua al objeto de obtener cadenas laterales del polímero para que el polímero soluble en agua se denomine de aquí en adelante como polímero de espina dorsal soluble en agua) tenga tamaños de partículas tan finos como sea posible y una viscosidad tan pequeña como sea posible.
25. Con el fin de ejecutar homogéneamente la polimerización en emulsión y producir una emulsión estable de tamaños de partícula finos, con preferencia el polímero de espina dorsal soluble en agua se añade en una cantidad inferior al 20 %,
30. basado en el cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno.

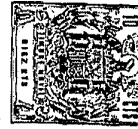
412943

- 7 -



- En la preparación de la matriz, puede utilizarse solo PVA pero puede mezclarse con el mismo otro polímero de matriz soluble en agua. En lo que respecta al polímero de matriz soluble en agua, utilizable, que se ha de mezclar, dichos compuestos son polímeros naturales tales como proteínas, hidroxilcelulosa, metilcelulosa, derivados de los mismos, y polímeros sintéticos tales como PAM, M-PAM, copolímeros PAM, copolímeros M-PAM, pero es necesario que su proporción de mezcla sea igual o inferior a la del PVA utilizado, con preferencia inferior al 40 % para el caso práctico en donde debe tenerse en consideración la continuidad completa de las partículas en emulsión. La cantidad de polímero de matriz soluble en agua consistente principalmente en PVA, que se añade como matriz, deberá ser del orden del 40 al 250 %, basado en los polímeros vinílicos que contienen cloro incluyendo los polímeros vinílicos injertados que contienen cloro contenidos en dicha emulsión, en el caso de que haya de obtenerse un resultado deseable. Cuando la cantidad de matriz incrementa más allá de esta gama, la continuidad de las partículas de emulsión se traduce en una falta de completamiento y la emulsión no proporciona artículos excelentes de calidad.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- El polímero de injerto que es insoluble tanto en agua caliente como en tetrahidrofurano, puede aislarse de igual forma que la emulsión obtenida mediante el proceso de la presente invención, con lo cual la polimerización en emulsión de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno se realiza en una solución acuosa que contiene uno o más polímeros de PAM, M-PAM, copolímeros PAM y copolímeros M-PAM es desemeulsionada y el precipitado coagulado se separa, se extracta con agua caliente, se seca y se extracta de nuevo con tetrahidrofurano. La eficacia
- 25.
- 30.



de injerto se define como:

Eficacia de injerto = Polímeros vinílicos injertados que contienen cloro/(homopolímeros de polímeros vinílicos que contienen cloro + polímeros vinílicos injertados que contienen cloro)

5.

toma diferentes valores con los distintos polímeros de espina dorsal solubles en agua y diferentes concentraciones de sus soluciones acuosas, siendo en general del orden del 2 al 50 %.

10.

La emulsión producida de acuerdo con el procedimiento de la presente invención es tan estable que puede almacenarse durante largo tiempo y, en adición, tiene una buena miscibilidad con el polímero de matriz soluble en agua consistente principalmente en PVA. El licor preparado mediante adición de la matriz a la emulsión es muy estable.

15.

Los ulteriores artículos preparados por extrusión de este licor en una solución acuosa de sal de Glauber y a continuación, si es necesario, sometiéndolos a tratamiento térmico, lavado, secado, estirado, tratamiento térmico y acetilización, poseen excelentes propiedades.

20.

El procedimiento de la técnica anterior proporciona fibras que solamente están mejoradas en que se evitan los defectos de las fibras de PVA, pero las fibras producidas mediante el proceso de esta invención cubren los defectos comunes de las fibras del tipo de polímeros vinílicos que contienen cloro y de las fibras del tipo PVA en lo que respecta a resistencia térmica, capacidad de teñido, resistencia a los productos químicos y resistencia al fuego, y dichas fibras tienen excelentes propiedades que no pueden ser observadas en las fibras de ambos tipos. Las fibras de la presente invención

25.

30.

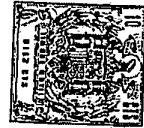
412943

- 9 -



- pueden soportar suficientemente el tratamiento térmico a 230°C y tienen una resistencia térmica tal que la temperatura de contracción térmica es tan elevada como 170 - 180°C, mientras que la temperatura de los polímeros vinílicos que contienen cloro es tan baja como de 70 - 90°C. En lo que respecta a la capacidad de teñido, las fibras fabricadas a partir de polímeros vinílicos que contienen cloro, están caracterizadas por su casi ausencia de susceptibilidad a los tintes directos usuales, tintes ácidos de azufre y tintes catiónicos, mientras que las fibras de la presente invención pueden teñirse de forma buena mediante los métodos usuales y, en adición, se obtienen colores limpios debido a que no puede observarse ninguna estructura de piel de núcleo en el vinilon (fibras de PVA). Adicionalmente, las fibras de la presente invención no son afectadas por los disolventes orgánicos tales como tricleno, acetona, y tienen unas resistencias considerables contra ácido clorhídrico concentrado y ácido nítrico concentrado los cuales dañan de forma notable a las fibras de PVA.

- Adicionalmente, la resistencia al fuego de las fibras y otros artículos de la presente invención, puede estimarse como una característica. Los artículos tienen una excelente resistencia al fuego y propiedades mecánicas notables, debido a que los mismos son artículos de una nueva mezcla polimérica en la cual se han mezclado uniformemente polímeros vinílicos que contienen cloro. Sin embargo, se ha encontrado que los productos textiles de uso final, por ejemplo, cuando se preparan mediante selecciones impropias de estructura entramada, espesor, auxiliar de procesado, agente espesante, etc., arden de una suave y continua durante cierto tiempo después de retirarse del fuego.



- Al examinar la resistencia al fuego de las fibras y otros artículos de la presente invención, los presentes inventores han encontrado que cuando la fibra y otros artículos contienen 0,1 - 15 % en peso de estaño, practicamente en forma de ácido estánnico y/u óxido estánnico, basado en la cantidad total de los constituyentes principales de la fibra y otros artículos, la resistencia al fuego de las fibras y otros artículos de la presente invención se mejora trascendentalmente de modo que las fibras y otros artículos soportan perfectamente los ensayos de anti-inflamabilidad en diversos campos. Dicha mejora en las propiedades anti-inflamatorias se logrará mediante el empleo de un método adecuado para añadir ácido estánnico sustancialmente a las fibras y otros artículos, por lo que el efecto es una función del método empleado. Sin embargo, existen varios métodos recomendados para añadir ácido estánnico sustancialmente a las fibras y otros artículos, en los cuales se añade una dispersión acuosa de ácido estánnico al licor de hilatura de la presente invención, seguido por una coagulación y deshidratación, o cuando la producción de fibras y otros artículos requiere el proceso de acetalización, éste último puede efectuarse en un baño de acetalización que contiene una sal de estaño de ácido fuerte, en donde la sal se convertirá a un precipitado de ácido estánnico en los tratamientos ulteriores tales como lavado, o en donde las fibras y otros artículos se sumergen en una solución acuosa de una sal de estaño de ácido fuerte, sometándose a continuación a tratamientos tales como lavado con agua (incluyendo neutralización, dilución), con lo cual el estaño está contenido practicamente en forma de ácido estánnico. En el caso que se utilice óxido estánnico, puede emplearse un método en el cual se mezcla una
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



dispersión acuosa de óxido estánnico con el licor de hilatura de la presente invención, realizándose la coagulación y deshidratación.

5. El procedimiento de la presente invención para fabricar fibras hiladas en emulsión y otros artículos, tales como películas compuestas principalmente de polímeros PVA y polímeros vinílicos que contienen cloro que incluyen un nuevo polímero de injerto, ha sido descrito en lo que antecede, proporcionándose los siguientes ejemplos para ilustrar de forma detallada la invención.

10.

#### EJEMPLO 1

15. Se prepara una mezcla que contiene 80 partes de agua libre de sal, 0,1 partes de persulfato potásico, 0,06 partes de bisulfito sódico y 20 partes de acrilamida, y se polimeriza, durante 120 minutos, a temperaturas no superiores a 85°C, para obtener una solución acuosa de poliacrilamida (denominada de aquí en adelante como PAM) que tiene una viscosidad de 1.500 centipoises (abreviados a continuación como cp) a 25°C. Esta solución (8,5 partes) se mezcla uniformemente con 61 partes de

20. agua libre de sal, 0,04 partes de persulfato potásico y 1,33 partes de un agente emulsionante, y la mezcla se polimeriza en un autoclave con la adición de 28,8 partes de cloruro de vinilo a 45°C, durante 6 horas, para obtener una emulsión que contiene 30 % de PVC (incluyendo el PVC insertado).

25.

La emulsión tiene una viscosidad de 25 cp. a 20°C y su pH es de 4,0. El diámetro medio de partículas es de 320 Å, observado a través de un microscopio electrónico. La eficacia de injerto fue del 16 %. La emulsión resultó tan estable que pudo almacenarse durante un largo periodo de tiempo sin que se

30. produjeran cambios en la viscosidad, diámetro de partículas y



otras propiedades, a excepción de que se observó una ligera disminución del pH.

- La emulsión (32 partes) se mezcla con 60 partes de una solución acuosa al 15 % de PVA como matriz y se separan las burbujas de la mezcla mantenida a una temperatura de 80°C, para obtener un licor. Este licor que es estable durante un largo periodo de tiempo, se filtra y a continuación se hila en una solución acuosa de sal de Glauber (350 g/l) a 45°C, seguido por un tratamiento térmico en húmedo en un baño de sal de Glauber (300 g/l) calentado a 90°C, se lava con agua, se seca, se estira 2,5 veces a 150°C y se somete a un tratamiento térmico a 230°C. La fibra así obtenida se acetaliza mediante tratamiento en un baño que comprende 6 partes de formaldehído, 15 partes de ácido sulfúrico, 10 partes de sal de Glauber y 69 partes de agua a 70°C, durante 30 minutos. La fibra resultante, con un denier de 2, tenía las siguientes propiedades:

T a b l a 1

|     |                                      |   |
|-----|--------------------------------------|---|
|     | Denier de fibra (d)                  | 2,03  |
|     | Tenacidad en seco (g/d)              | 3,12  |
| 20. | Alargamiento en seco (%)             | 24,2  |
|     | Tenacidad de nudos (g/d)             | 1,30  |
|     | Contracción en agua hirviendo        | 2,0   |
|     | Contracción en calentamiento en seco | 0,5% a 120°C  |
|     |                                      | 2,0% a 160°C  |
| 25. | Capacidad de teñido                  | Se tiñe bien con tintes directos, ácidos, de azufre y catiónicos. |
|     | Resistencia a los productos químicos | Buena   |

- Un licor que se obtuvo de una forma similar a la descrita anteriormente, con la excepción de que no se utilizó PVA en el momento de la polimerización en emulsión de alcururo

30.



de vinilo, poseía una pobre estabilidad y era difícil de hilar, estirar y admitir otros tratamientos, de modo que no se obtuvo fibra alguna con unas propiedades mecánicas lo suficientemente buenas para emplearse en la práctica.

5.

EJEMPLO 2

Se prepara una mezcla homogénea que contiene 2,0 partes de PVA, 60 partes de agua libre de sal, 0,04 partes de persulfato amónico y 1,33 partes de un agente emulsionante y se polimeriza en un autoclave con la adición de 28,8 partes de cloruro de vinilo a 45°C, durante 7 horas, para obtener una emulsión que contiene 31 % de PVC (incluyendo el PVC injertado). La emulsión tiene una viscosidad de 15 cp. a 20°C, y un pH de 4,5, siendo el diámetro medio de partículas de 320 Å, determinado por una observación en microscopio electrónico. La eficacia de injerto fué del 14 %.

15.

La emulsión pudo almacenarse de forma estable durante un largo periodo de tiempo sin que se produjeran cambios en el pH, viscosidad, diámetro de partículas y otras propiedades. De forma similar a la descrita en el ejemplo 1, a excepción de que se utilizó esta emulsión, se preparó una fibra con un denier de 5. La fibra obtenida tenía las siguientes propiedades después de la acetalización.

20.

T a b l a 2

|  |       |              |
|--|-------|--------------|
| Denier de fibra                          | (d)   | 5,04         |
| 25. Tenacidad en seco                    | (g/d) | 2,85         |
| Alargamiento en seco                     | (%)   | 24,8         |
| Tenacidad de nudos                       | (g/d) | 1,26         |
| Contracción en agua hirviendo            |       | 2,5%         |
| 30. Contracción en calentamiento en seco |       | 1,0% a 120°C |
|  |       | 2,5% a 160°C |



Capacidad de tejido Buena  
Resistencia a los productos químicos Buena

5. Un licor obtenido de forma similar a la descrita anteriormente, con la excepción de que no se utilizó PVA en el momento de la polimerización en emulsión de cloruro de vinilo, tenía una estabilidad pobre y resultó difícil de hilar, estirar y admitir otros tratamientos, de modo que no se obtuvo fibra alguna con unas propiedades mecánicas suficientemente buenas para utilizarse en la práctica.
10. EJEMPLO 3  
De forma similar a la descrita en el ejemplo 1, a excepción de que se utilizaron 30 partes de una solución acuosa al 15 % de M-PAM (viscosidad, 200 cp a 25°C) en lugar de emplear la solución acuosa de PAM mencionada en el ejemplo 1,
15. obteniéndose una emulsión de PVC. La polimerización durante 12 horas, proporcionó una emulsión que contenía 27 % de PVC (incluyendo el PVC injertado) y teniendo una viscosidad de 45 cp. La emulsión que contenía los componentes injertados con una eficacia de injerto del 23 %, pudo almacenarse durante un largo periodo de tiempo de una forma tan estable como en el ejemplo 1. A esta emulsión, se añadió una solución acuosa de PVA para preparar un licor de PVC (incluyendo el PVC injertado):
20. PVA = 55:45, y se observó la estabilidad del licor durante 3 días sin que se encontrara nada malo. Utilizando este licor,
25. se preparó una fibra de forma similar a la mencionada en el ejemplo 1. La fibra obtenida con un denier de 2 tenía excelentes propiedades tal como más abajo se ilustra.
30. Se utilizó el mismo procedimiento que el anterior, como control, con la excepción de que no se empleó M-PAM, en el momento de la polimerización en emulsión del cloruro de

412943

- 15 -



vinilo. Las propiedades de la fibra obtenida son las siguientes:

T a b l a 3

|    |                               |       | Control |      |
|----|-------------------------------|-------|---------|------|
| 5. | Denier de fibra               | (d)   | 1,98    | 2,08 |
|    | Tenacidad en seco             | (g/d) | 3,25    | 1,84 |
|    | Alargamiento en seco          | (%)   | 23,4    | 22,8 |
|    | Tenacidad de nudos            | (g/d) | 1,32    | 0,60 |
|    | Contracción en agua hirviendo |       | 2,8     | 3,5  |

10. La fibra de la presente invención era también excelente en relación con la resistencia térmica, capacidad de tejido y resistencia a los productos químicos.

EJEMPLO 4

15. Se prepara una mezcla que contiene 80 partes de agua libre de sal, 0,075 partes de persulfato amónico, 12,3 partes de acrilamida, 1,36 partes de diacetona-acrilamida, 1,36 partes de metalilsulfonato de sodio y 5 partes de PVA, y se polimeriza a temperaturas no superiores a 90°C, durante 120 minutos, para obtener una solución acuosa de copolímero que contiene PAM como sustituyente principal y que tiene una viscosidad de 35 cp. a 25°C.

20. La solución acuosa de copolímero (9,5 partes) se mezcla con 60 partes de agua libre de sal, 0,04 partes de persulfato amónico y 1,33 partes de un agente emulsionante, y se polimeriza en un autoclave con la adición de 28,8 partes de cloruro de vinilo a 45°C, durante 7 horas, para obtener una emulsión que contiene 32 % de PVC (incluyendo el PVC injertado).

25. La emulsión tenía una viscosidad de 20 cp. a 20°C, un pH de 6,5 y un diámetro medio de partícula de 250 Å, mediante observación a través de un microscopio electrónico.

30.



La eficacia de injerto fue del 15 %. La emulsión pudo almacenarse durante un largo periodo de tiempo sin que se observaran cambios en el pH, viscosidad, diámetro de partículas y otras propiedades. Empleando esta emulsión, se hiló una fibra con un denier de 5 de forma similar a la descrita anteriormente en el ejemplo 1.

Las propiedades de la fibra obtenida, después de la acetalización, son las siguientes:

T a b l a 4

|     |                                      |  |      |
|-----|--------------------------------------|--|------|
| 10. | Denier de fibra                      | (d)  | 5,10 |
|     | Tenacidad en seco                    | (g/d)  | 2,95 |
|     | Alargamiento en seco                 | (%)  | 24,8 |
|     | Tenacidad de nudos                   | (g/d)  | 1,35 |
|     | Capacidad de teñido                  | Se tiñe profundamente con tintes directos, ácidos, de azufre y catiónicos. |      |
| 15. | Resistencia térmica                  | Buena  |      |
|     | Resistencia a los productos químicos | Buena  |      |

EJEMPLO 5

Se prepara una mezcla que contiene 80 partes de agua libre de sal, 0,1 partes de persulfato amónico, 16,1 partes de acrilamida, 1,8 partes de diacetona-acrilamida y 1,8 partes de metalilsulfonato de sodio, y se polimeriza a temperaturas no superiores a 90°C, durante 120 minutos, para obtener una solución acuosa de copolímero que contiene PAM como constituyente principal, con una viscosidad de 25 cp. a 25°C.

La solución acuosa de copolímero (8,5 partes) se mezcla con 61,2 partes de agua libre de sal, 0,039 partes de persulfato amónico y 1,33 partes de un agente emulsionante, se polimeriza la mezcla homogénea en un autoclave con la adición de 28,8 partes de cloruro de vinilo a 45°C, durante 6 horas, para

412943

- 17 -



obtener una emulsión (denominada de aquí en adelante "A") que contiene 29 % de PVC. La emulsión "A" tenía una viscosidad de 29 cp. a 20°C, un pH de 6,5 y un diámetro medio de partículas de 350 Å, según se observó mediante un microscopio electrónico.

5. La eficacia de injerto fué del 13 %.

Por otra parte, una mezcla que contiene 80 partes de sal libre de agua, 16,4 partes de acrilamida, 1,8 partes de diacetonaacrilamida y 1,8 partes de PVA, se polimerizó a temperaturas no superiores a 85°C, durante 90 minutos, para obtener una solución acuosa de copolímero (denominada de aquí en adelante como "B") que contiene PAM como constituyente principal y que tiene una viscosidad de 1.270 cp a 25°C.

10.

La emulsión de PVC "A" se mezcló con cada una de las cuatro mezclas de "B" y una solución acuosa al 15 % de PVA como matriz, para preparar cuatro licores, con lo cual el contenido de "B" en la matriz era del 10 % basado en el componente PVA, y las cantidades totales de los componentes poliméricos solubles en agua contenidos en las mezclas eran respectivamente de 40, 100, 200 y 250 % basado en el contenido de los componentes poliméricos contenidos en "A".

15.

20.

Los licores se filtraron y a continuación se hilaron en un baño de solución acuosa de sal de Glauber (330 g/l) calentado a 45°C, seguido por un tratamiento térmico en húmedo mediante el paso a través de un baño de sal de Glauber (300 g/l) calentado a 90°C, y se sometieron a tratamiento térmico a 230°C. Las fibras así obtenidas, con un denier de 3, fueron acetalizadas mediante tratamiento en un baño que comprendía 6,5 partes de formaldehído, 15 partes de ácido sulfúrico, 12 partes de sal de Glauber y 66,5 partes de agua a 65°C, durante 30 minutos. Las fibras obtenidas después de la acetalización

25.

30.



tenían las siguientes propiedades:

T a b l a 5

|     | Cantidad de <sup>3E</sup><br>matriz       | 40  | 100       | 200       | 250       |
|-----|---|---|-----------|-----------|-----------|
| 5.  | Capacidad de hilado                       | Buena   | Excelente | Excelente | Excelente |
|     | Continuidad de las partículas de emulsión | Perfecta  | Perfecta  | Perfecta  | Perfecta  |
|     | Resistencia en seco (g/d)                 | 2,94  | 3,06      | 3,24      | 3,45      |
| 10. | Alargamiento en seco (%)                  | 26,2  | 24,5      | 23,8      | 22,0      |
|     | Capacidad de teñido                       | Teñible con tintes ácidos, azufre y catiónicos.   |           |           |           |
|     | Resistencia a los productos químicos      | Insoluble en acetona y tricleno.<br>Cierta resistencia contra ácido sulfúrico conc. y ácido clorhídrico conc. |           |           |           |

15. <sup>3E</sup> Porcentaje de componentes poliméricos contenidos en la matriz a los componentes poliméricos contenidos en la emulsión.

EJEMPLO 6

20. A 8,5 partes de una solución acuosa al 20 % de PAM, obtenida en el ejemplo 1, se añadieron 60 partes de agua libre de sal, 0,03 partes de persulfato potásico y 1,5 partes de un emulsionante, y después de mezclar homogéneamente, la mezcla se polimerizó en un autoclave con la adición de 28,8 partes de cloruro de vinilideno a 45°C, durante 7 horas, para obtener una emulsión que contenía 31 % de PVdC (incluyendo el PVdC injertado).
25. Esta emulsión tenía una viscosidad de 18 cp a 20°C y un pH de 4,5, siendo el diámetro medio de partículas, estimado por observación en microscopio electrónico, de 420 Å. La eficacia de injerto fué del 21 %. Esta emulsión era tan estable durante un periodo de tiempo largo que cualquier cambio en las condiciones, tales como pH, viscosidad y diámetro de partícula,
- 30.

412943

- 19 -



- no pudo observarse con el transcurso del tiempo. Esta emulsión (32 partes) se mezcló con 60 partes de una solución acuosa al 15 % de PVA como matriz, y la mezcla se mantuvo a 80°C, separándose las burbujas para obtener un licor. Este licor, que era estable durante largo tiempo, se filtró a continuación. El filtrado fué extruido en una solución acuosa de sal de Glauber (350 g/l) a 45°C, seguido por un tratamiento en húmedo mediante el paso a través de un baño caliente de sal de Glauber calentado a 95°C, tras lo cual se lavó con agua, se secó, se estiró 2,5 veces a 140°C y se sometió a tratamiento térmico a 225°C. La fibra así obtenida fué acetalizada tratándola, a 60°C durante 30 minutos, en un baño que comprendía 5 partes de formaldehído, 15 partes de ácido sulfúrico, 10 partes de sal de Glauber y 70 partes de agua. La fibra resultante, con un denier de 2, tenía las siguientes propiedades:
- T a b l a 6
- |                                       |   |
|---------------------------------------|---|
| Tamaño de fibra (d)                   | 2,03  |
| Tenacidad en seco (g/d)               | 2,82  |
| Alargamiento en seco (%)              | 23,4  |
| Tenacidad de nudos (g/d)              | 1,28  |
| Contracción en agua hirviendo (%)     | 2,5   |
| Contracción por calentamiento en seco | 1,0% a 120°C  |
|                                       | 3,0% a 160°C  |
| Capacidad de teñido                   | Se tiñe bien con tintes directos y tintes catiónicos. |
| Resistencia a los productos químicos  | Buena   |
- Un licor obtenido de la misma forma que la indicada anteriormente, a excepción de que no se utilizó PAM en el momento de la polimerización en emulsión de cloruro de vinilideno, tenía una pobre estabilidad, siendo difícil de hilar. esti-



rar o de aplicarse otros tratamientos, de modo que no se obtuvo una fibra con las propiedades mecánicas suficientemente buenas para utilizarse de modo práctico.

#### EJEMPLO 7

5. El licor del ejemplo 1 fué extruído a través de una ranura de 0,2 mm de ancho, en una solución acuosa de sal de Glauber (350 g/l), para producir una película que se pasó a continuación a través de una solución acuosa saturada de sal de Glauber gradualmente calentada desde 70 a 90°C. La película se enfrió a 30°C pasándola a través de un baño de solución acuosa de sal de Glauber (100 g/l) y se lavó con agua fría, tras lo cual se estiró en una relación de estirado de aproximadamente 200 % mientras se secaba mediante calentamiento a 100-160°C. La película así obtenida era transparente y mostró una excelente resistencia térmica y resistencia a los productos químicos.
- 10.
- 15.

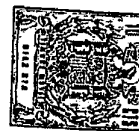
#### EJEMPLO 8

- Se preparó una emulsión que tenía una viscosidad de 15 cp a 20°C, pH 4,5 y un diámetro medio de partículas de 320 Å (siendo de 31 % el contenido de PVC y PVC injertado) mediante una polimerización similar a la del ejemplo 2, y se mezcló con un alcohol polivinílico acuoso al 16 % y una dispersión acuosa al 18 % de ácido estánnico o una dispersión acuosa al 18 % de óxido estánnico, para preparar dos licores de hilatura, cuyas composiciones eran PVC : PVA : ácido estánnico = 50 : 50 : 3, y PVC : PVA : óxido estánnico = 55 : 45 : 4, (relación en peso) respectivamente. Ambos licores eran tan estables que el incremento de la viscosidad no se observó cuando se dejaron en reposo durante largo tiempo. Los dos licores de hilatura fueron extruídos en una solución acuosa saturada de sal de Glauber calentada a 45°C, y a continuación se sometieron a un tratamiento
- 20.
- 25.
- 30.



412943

- térmico en húmedo pasándolos a través de una solución acuosa saturada de sal de Glauber, seguido por un lavado con agua y un secado a 90°C. Las fibras fueron estiradas en una relación de estirado de 700 % bajo calentamiento a 180°C durante 2 minutos, y se sometieron entonces a tratamiento térmico a 230°C.
5. Los dos filamentos así obtenidos fueron acetalizados sumergiéndolos, a 70°C durante 60 minutos, en un baño de acetalización que comprendía 15 partes de ácido sulfúrico, 11 partes de sal de Glauber, 6 partes de formaldehído y 18 partes de agua, tras lo cual se sometieron a lavado, blanqueado, lavado, tratamiento con aceite, rizado y cortado, para preparar dos fibras cortadas cuyas composiciones eran PVC : PVA parcialmente acetalizado : ácido estánnico = 48,5 : 51,5 : 2,9 y PVC : PVA parcialmente acetalizado : óxido estánnico = 53,6 : 46,4 : 3,9, (relación en peso) respectivamente.
- 10.
15. Cortinas que fueron preparadas empleando las dos fibras cortadas por separado, soportaron perfectamente los ensayos de resistencia al fuego mencionados en la Ley japonesa de Lucha contra el Fuego, y cuando fueron ensayadas de acuerdo con el método de ensayo mencionado en AATCC-34-1966, solamente se descompuso y carbonizó el área que estaba en contacto con la llama, y no se observó ninguna llama residual ni ascua residual. La propiedad antiinflamatoria no se redujo sustancialmente, después de haber realizado operaciones repetidas de limpieza en seco o lavado, de acuerdo con los métodos mencionados en la Norma Industrial japonesa JIS-Z-0860 ó JIS-L-1045.
- 20.
25. Se prepararon, como control, y de forma similar a la mencionada anteriormente, 2 fibras cortadas que comprendían PVC : PVA parcialmente acetalizado en una relación en peso de 48,8 : 51,2 y 53,7 : 46,3, respectivamente, a excepción de que
- 30.



- a los licores de hilatura no se añadió la dispersión acuosa de ácido estánnico y la dispersión acuosa de óxido estánnico. Las cortinas que fueron preparadas empleando las dos fibras cortadas por separado, no pudieron soportar los ensayos mencionados en la Ley japonesa de Lucha contra el Fuego en el caso en donde eran impropios el espesor de las cortinas y el tipo de auxiliar de procesado utilizado. En adición, cuando se ensayaron de acuerdo con los métodos mencionados en AATCC-34-1966, las cortinas se carbonizaron en una gran extensión y se observó cierta llama residual.
- 5.
- 10.

- Las cortinas de control anteriormente mencionadas fueron sumergidas en una solución acuosa al 6 % de cloruro estánnico a 45°C durante 10 minutos, se prensaron para eliminar la solución aglutinante, se lavaron con agua y se secaron, sucesivamente. Las cortinas así tratadas, que contenían ácido estánnico dentro de sus fibras, tenían una propiedad antiinflamatoria más excelente que la propiedad de las cortinas sin tratar.
- 15.

#### EJEMPLO 9

- Se preparó un licor de hilatura añadiendo 63 partes de PVA acuoso al 18 % a 37 partes de una emulsión (siendo el contenido de PVC y PVC injertado del 31 %, que tenía una viscosidad de 15 cp a 20°C, un pH de 4,5 y un diámetro medio de partícula de 320 Å, preparada de forma similar a la indicada en el ejemplo 2. El licor de hilatura era tan estable que no se observó el incremento de viscosidad con el transcurso del tiempo.
- 20.
- 25.

- De forma similar a la mostrada en el ejemplo 1, se sometió el licor de hilatura a hilatura en húmedo, tratamiento térmico en húmedo, lavado con agua, secado, estirado bajo ca-
- 30.

412943

- 23 -

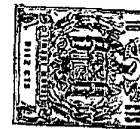


lentamiento, tratamiento térmico y endurecimiento térmico para obtener un filamento cuya composición comprendía PVC y PVA en una relación en peso de 50:50.

5. El filamento fue acetalizado mediante inmersión a 70°C, durante 45 minutos, en un baño de acetalización preparado disolviendo uniformemente 7 partes de cloruro estánnico cristalino ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) en una mezcla que contenía 10 partes de ácido sulfúrico, 10 partes de sal de Glauber, 7 partes de formaldehído y 73 partes de agua. El filamento fue prensado
10. para separar la solución aglutinante, se lavó suficientemente con agua a 40°C, se lavó con una solución de 15 g/l de carbonato sódico calentada a 50°C, y se sometió al tratamiento de acabado, rizado y cortado para fabricar una fibra cortada.

15. La fibra así obtenida comprendía PVC y PVA parcialmente acetalizado en una relación en peso de 48,6:51,4, conteniendo 1,2 % de estaño basado en el peso total del PVC y PVA parcialmente acetalizado practicamente en forma de ácido estánnico.

20. La fibra tenía propiedades antiinflamatorias más excelentes que las propiedades de la fibra de control que no contenía ácido estánnico sometido a acetalización en un baño usual que no contenía cloruro estánnico, y un género fabricado a partir de esta fibra pudo soportar el ensayo de resistencia a la llama vertical (Boston Method and AATCC-34-1966) donde
25. no se observó ninguna llama residual, tal como se muestra en la figura 7. La propiedad antiinflamatoria de la fibra de la presente invención no se redujo por los comportamientos repetidos de limpieza en seco y lavado y demostró ser perpetua por el ensayo basado en la Ley Japonesa de Lucha contra el Fuego,
30. tal como se muestra en la Tabla 8.

EJEMPLO 10

Se preparó un licor de hilatura añadiendo 52,5 partes de una solución acuosa al 18 % de alcohol polivinílico y 4 partes de una dispersión acuosa de ácido estánnico a 47,5 partes de una emulsión similar a la obtenida en el ejemplo 1 (diámetro medio de partículas 320 Å, viscosidad 25 cp a 20°C,

T a b l a 7

| Muestra | Método de ensayo  | Método Boston            | AATCC-34-1966            |                           |                       |
|---------|---|--------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------|
|         |   | Tiempo de llama residual | Tiempo de llama residual | Tiempo de ascuas residual | Area de carbonización |
|         | Género hecho de fibras obtenidas por acetilización con licor acetilizante convencional (control)        | 0-5 sec.                 | Totalmente quemado       | -                         | Totalmente quemado    |
|         | Género hecho de fibras obtenidas por acetilización con licor acetilizante conteniendo SnCl <sub>4</sub> | 0                        | 0                        | 0                         | 4-5 cm                |

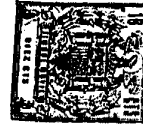
T a b l a 8

Resultados de los ensayos de resistencia al fuego de acuerdo con la Ley Japonesa de Lucha contra el Fuego

| Muestra  | Lavado o limpieza en seco | g/m <sup>2</sup>                        | Contacto con la llama durante 60 segundos |                           |                       | Contacto con la llama durante 3 segundos |                           |                       | Veredicto |
|--|---------------------------|---|---|---------------------------|-----------------------|--|---------------------------|-----------------------|-----------|
|  |                           |   | Tiempo de llama residual                  | Tiempo de ascuas residual | Area de carbonización | Tiempo de llama residual                 | Tiempo de ascuas residual | Area de carbonización |           |
| Género hecho de fibras obtenidas por acetilización con licor acetilizante convencional (control) | ninguno                   | 250 g <sup>o</sup> nero de trama plana  | 0<br>0<br>0                               | 0<br>0<br>0               | 7,0<br>8,0<br>10,0    | 0<br>5,0                                 | 0<br>0                    | 6,0<br>8,0            | No pasó   |
|  |                           | 440 g <sup>o</sup> nero de trama triple | 0<br>0<br>0                               | 0<br>0<br>0               | 7,0<br>8,5<br>10,0    | 0<br>14,6                                | 0<br>0                    | 6,0<br>8,2            | No pasó   |

412943

- 25 -

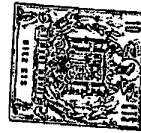


T a b l a 8 (Continuación)

|   |                                |                            |   |     |      |   |     |      |      |
|---|--------------------------------|----------------------------|---|-----|------|---|-----|------|------|
| Género hecho de fibras obtenidas por acetalización con licor acetalizante conteniendo SnCl <sub>4</sub> | ninguno                        | 250 género de trama plana  | 0 | 0   | 6,0  | 0 | 0   | 6,0  | pasa |
|   |                                |                            | 0 | 0   | 7,2  | 0 | 0   | 8,0  |      |
|   |                                |                            | 0 | 0   | 9,0  |   |     |      |      |
|   |                                | 440 género de trama triple | 0 | 0   | 8,0  | 0 | 0   | 8,0  | pasa |
|   |                                |                            | 0 | 0   | 8,3  | 0 | 0   | 8,0  |      |
|   |                                |                            | 0 | 0   | 9,2  |   |     |      |      |
|   | Después del lavado<br>10 veces | 250 género de trama plana  | 0 | 0   | 7,1  |   |     |      | pasa |
|   |                                |                            | 0 | 0   | 7,8  | 0 | 0   | 5,2  |      |
|   |                                |                            | 0 | 0   | 10,0 | 0 | 0   | 7,1  |      |
|   |                                | 440 género de trama triple | 0 | 0   | 8,0  |   |     |      | pasa |
|   |                                |                            | 0 | 0   | 9,2  | 0 | 0   | 7,5  |      |
|   |                                |                            | 0 | 0   | 10,1 | 0 | 0   | 9,1  |      |
| Después de limpieza en seco<br>10 veces   | 250 género de trama plana      | 0                          | 0 | 6,0 |      |   |     | pasa |      |
|   |                                | 0                          | 0 | 6,5 | 0    | 0 | 5,5 |      |      |
|   |                                | 0                          | 0 | 7,9 | 0    | 0 | 6,3 |      |      |
|   | 440 género de trama plana      | 0                          | 0 | 8,0 | 0    | 0 | 7,3 | pasa |      |
|   |                                | 0                          | 0 | 8,5 | 0    | 0 | 8,2 |      |      |
|   |                                | 0                          | 0 | 9,5 |      |   |     |      |      |

- Se preparó un filamento a partir de este licor de hilatura llevando a cabo la hilatura en húmedo, tratamiento térmico en húmedo, estirado térmico, tratamiento térmico, de forma análoga a la indicada en el ejemplo 1. A continuación, el filamento fué acetalizado en el baño de acetalización que tenía la misma composición que en el ejemplo 1, y entonces se blanqueó, neutralizó, rizó y cortó para formar una fibra cortada compuesta de PVC:FVA parcialmente acetalizado : poliacrilamida (obtenido
- 5.

412943



poliacrilamida metilolada): ácido estánnico, en una relación en peso de 55,4 : 41,3 : 3,3 : 2,9.

5. La fibra fué ligeramente avillada en una bola, la cual se puso en la llama de un quemador de gas retirándose del mismo después de que había ardido suficientemente. En este caso, la llama desapareció inmediatamente y se detuvo la combustión, mientras que una bola hecha a partir de una fibra de control que no contenía ácido estánnico continuó ardiendo durante algún tiempo y humeando sin llama durante un cierto tiempo.
- 10.

EJEMPLO 11

15. Una mezcla que tenía una composición similar a la indicada en el ejemplo 2, excepto que las 28,8 partes de cloruro de vinilo fueron reemplazadas por 28,8 partes de cloruro de vinilideno, se polimerizó a 45°C, durante 8 horas, en un autoclave, para obtener una emulsión que contenía 31 % de PVdC (incluyendo el PVdC injertado) que tenía una viscosidad de 16 cp a 20°C, pH 4,8. El diámetro medio de partícula estimado por observación en un microscopio electrónico fué de 380 Å.
20. El coeficiente de injerto fué del 17 %. A esta emulsión se añadió una solución al 18 % de PVA y una dispersión preparada dispersando 18 partes de ácido estánnico en 82 partes de agua, para preparar un licor de hilatura que comprendía PVdC : PVA : ácido estánnico = 52 : 48 : 3,9 en peso. Este licor de hilatura era tan estable que no pudo observarse ningún incremento anormal de viscosidad.
- 25.

30. De forma similar a la mostrada en el ejemplo 1, el licor de hilatura se sometió a hilatura en húmedo, tratamiento térmico en húmedo, lavado con agua, secado, estirado bajo calentamiento, tratamiento térmico y acetalización, para obtener

412943

- 27 -



una fibra cortada de denier 3.

Una cortina de trama plana de  $250 \text{ g/m}^2$  fabricada a partir de la fibra cortada, pudo soportar el ensayo antiinflamatorio definido en la Ley Japonesa de Lucha contra el Fuego.

5. En adición, cuando la cortina fué ensayada de acuerdo con AATCC-34-1966, solamente se descompuso a carbón la parte que estuvo en contacto con el fuego, no observándose ninguna llama residual ni ascuas residuales.

10. Como control, se hiló un licor de hilatura de PVdC : PVA = 52 : 48 en peso, obtenido de forma similar a la mostrada anteriormente, excepto que no se añadió una dispersión acuosa que contenía ácido estánnico, tras lo cual se sometió a los tratamientos ulteriores como los indicados anteriormente, para obtener una fibra cortada de denier 3. Una cortina de trama plana de control de  $250 \text{ g/m}^2$ , fabricada a partir de la fibra cortada, no pudo soportar el ensayo antiinflamatorio descrito en la Ley Japonesa de Lucha contra el Fuego. Cuando la cortina se ensayó según el método descrito en AATCC-34-1966, se carbonizó en una gran extensión y se observó ciertas llamas residuales.
15. Por consiguiente, es evidente que el producto de la presente invención es bastante más excelente en lo que respecta a propiedades antiinflamatorias que el producto de control.
- 20.

N O T A  
=====

25. Descrita 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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención
30. por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR FIBRAS



Y PELICULAS DE POLIMEROS VINILICOS; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para fabricar fibras y películas de polímeros vinílicos, caracterizado porque comprende preparar un licor de hilatura añadiendo PVA como matriz a una emulsión de polímeros vinílicos que contienen cloro (PVC y/o PVdC), una parte de los cuales está injertada sobre un polímero de espina dorsal, soluble en agua; y someter entonces el licor de hilatura a una operación de moldeo en húmedo.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la emulsión de polímeros vinílicos que contienen cloro (PVC y/o PVdC) se obtiene mediante polimerización en emulsión de un monómero vinílico que contiene cloro (cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno) en un medio acuoso que
15. contiene un polímero soluble en agua de espina dorsal.
20. 3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como mínimo se añade al licor de hilatura un compuesto seleccionado del grupo consistente en ácido estánnico y óxido de estaño.
25. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la emulsión de polímero vinílico que contiene cloro (PVC y/o PVdC) se prepara polimerizando cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno en un medio acuoso preparado añadiendo un agente emulsionante y un catalizador soluble en agua para la polimerización, a una solución acuosa del polímero de espina dorsal especial.
30. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el licor se extruye en una solución acuosa de sulfato sódico y se coagula por deshidratación, y el coagulante así obtenido se calienta adicio-

412943

- 29 -



nalmente a una temperatura comprendida entre 70 y 100°C en una solución acuosa de sulfato sódico, para mejorar su resistencia al agua fría.

5. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque con el fin de mejorar las propiedades mecánicas y la resistencia al agua, las fibras y películas obtenidas se secan a una temperatura comprendida entre 70 y 240°C. y si es necesario se estiran termicamente y se tratan termicamente.
10. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque con el fin de mejorar la resistencia al agua caliente, los artículos conformados se acetalizan empleando un aldehído tal como formaldehído, acetaldehído y benzaldehído.
15. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la acetalización se efectúa en presencia de una sal de ácido fuerte de estaño, de modo que las fibras y películas resultantes contienen practicamente ácido estánnico.
20. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los artículos se someten a moldeo en húmedo y a una sal de ácido fuerte de estaño, de modo que los artículos resultantes contienen ácido estánnico.
25. 10.- Procedimiento para fabricar fibras y películas de polímeros vinílicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 29 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 MAR. 1973

KOHJIN CO., LTD.

J. GOMEZ ACEBO Y MONEY  
P. de Elmedo: L. Goeta Fernández