



PATENTE DE INVENCION

Ref: f. 3079.

425670

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para preparar fibras y películas termo-resistentes.



Solicitante:

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

=====

5

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar fibras y películas que tienen excelentes propiedades mecánicas y de termorresistencia y brillo, mediante procesos en húmedo o en seco. Más particularmente, las fibras y películas se prepa



ran a partir de una composición formada por una emulsión acuosa, que consiste en un polímero o un copolímero obtenido polimerizando cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno o cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno y otro monómero en presencia de derivados del alcohol polivinílico que contienen un grupo sulfona o sulfato y un catalizador, en ausencia sustancial de emulsionante, y una matriz consistente esencialmente en alcohol polivinílico.

En la descripción que sigue, el cloruro de polivinilo, el cloruro de polivinilideno y el alcohol polivinílico se abrevian como PVC, PVdC y PVA, respectivamente. Excepto en la descripción de los Ejemplos, la expresión "cloruro de polivinilo" puede representar "cloruro de polivinilo y/o cloruro de polivinilideno o un copolímero con cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno".

Para preparar fibras de PVC y PVA como constituyentes fundamentales, la Patente de los Estados Unidos Nº 3.111.370, que se incorpora a la presente como referencia, describe un proceso en el que una emulsión de PVC, preparada por polimerización en emulsión en una solución acuosa de PVA utilizando un catalizador de polimerización y una gran cantidad de agente emulsionante se mezcla con una solución acuosa de PVA como matriz y la mezcla resultante se utiliza para preparar fibras. Las fibras y películas preparadas por el proceso anterior son adecuadamente higroscópicas y excelentes en cuanto a suavidad y piroretardabilidad, porque contienen tanto PVC hidrofóbico como PVA hidrofílico, como constituyentes fundamentales. Pero, por otra parte, las propiedades tales como la termorresistencia, las propiedades mecánicas y el brillo disminuyen inevitablemente debido a la gran cantidad



de agente emulsionante que se utiliza en la polimerización en emulsión y permanece como contaminante en las fibras y películas resultantes.

5 Los productos de descomposición térmica del agente emulsionante aceleran la descomposición térmica del PVC, que no resiste bien al calor. Esto produce la decoloración de las fibras y películas producidas.

10 Por otra parte, el agente emulsionante de bajo peso molecular que se contiene como uno de los constituyentes en las fibras y películas preparadas puede afectar negativamente a las propiedades mecánicas, la transparencia y el brillo de los productos. Así, la presencia de esta sustancia de bajo peso molecular puede fomentar la falta de uniformidad en la estructura fina del producto.

15 Después de prolongadas investigaciones para superar los mencionados inconvenientes de los procesos conocidos, los autores de la presente invención han descubierto un proceso inesperado para producir una emulsión acuosa. En este proceso, el uso de un derivado del alcohol polivinílico que
20 contiene un grupo sulfona o sulfato en la preparación de la emulsión acuosa da como resultado la producción de una emulsión muy estable de PVC que tiene un tamaño de partícula menor que las preparadas por los procedimientos convencionales. Los inventores han investigado además las condiciones en las
25 que el PVA se añade como matriz a la emulsión acuosa para preparar una pasta para hilado, y, como resultado, las fibras preparadas por hilatura en húmedo y las películas preparadas a partir de la pasta muestran una mejor resistencia térmica, mejores propiedades mecánicas y brillo que los productos de
30 la técnica anterior.



La emulsión acuosa utilizada en la presente invención, puede prepararse esencialmente sin la adición de ningún agente emulsionante utilizando, además de un catalizador de polimerización, un derivado de PVA que contiene un grupo sulfona o sulfato en la polimerización en emulsión del cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, o ámbos, o bien una mezcla de cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, o ámbos, y otro monómero. La emulsión así obtenida es mecánicamente estable y contiene partículas con un pequeño tamaño de partículas.

La presente invención se refiere pues a fibras y películas que se preparan mezclando la mencionada emulsión de PVC con una solución acuosa de PVA o una mezcla acuosa de PVA con otra sustancia soluble en agua y de elevado peso molecular, para obtener una pasta de hilatura o formación de película muy estable a partir de la cual se preparan fibras o películas por un proceso en húmedo, y aplicando el estirado térmico u otros tratamientos térmicos a las fibras y películas según los procesos conocidos para la hilatura y la formación de películas.

Así, en contraste con los procesos tradicionales, en los que se necesitan PVA como agente de dispersión y un agente emulsionante para obtener emulsiones formadas con partículas finas que sean estables tanto mecánicamente como en almacenamiento, la presente invención aplica un derivado del PVA que contiene un grupo sulfona o sulfato en la polimerización en emulsión. El derivado PVA de la presente invención actúa no sólo como agente de dispersión sino también como agente emulsionante, para producir una emulsión acuosa para la hilatura o la formación de película que sea estable tanto mecánicamente como en el almacenamiento y contenga partículas de



pequeño tamaño.

Los componentes esenciales utilizados en el proceso de la invención son los siguientes:

- 5 (a) un derivado de alcohol polivinílico que contiene de 0,5 a 20 moles % de grupos ácido sulfónico o sulfato en una cantidad de 1,5 a 20 % en peso, basada en los componentes poliméricos totales en la emulsión que debe producirse;
- 10 (b) un iniciador de la polimerización;
- (c) uno o más compuestos monoméricos de vinilo que contienen cloro, como por ejemplo el cloruro de vinilo o el cloruro de vinilideno, a ser posible junto con al menos otro monómero polimerizable;
- 15 (d) un polímero soluble en agua como matriz, formado fundamentalmente por alcohol polivinílico, en una cantidad de un 40 a un 250 % en peso basado en los componentes poliméricos totales en la emulsión que debe prepararse.

El componente (c) se somete a polimerización en emulsión en presencia de los componentes (a) y (b). A continuación se añade el componente (d).

20

La mencionada mezcla puede conformarse en fibras y películas por los procesos tradicionales en húmedo o en seco.

Las fibras y películas preparadas están compuestas por PVA, derivados de PVA conteniendo los grupos sulfona o sulfato y el polímero de vinilo que contiene cloro, encontrándose una parte del polímero de vinilo que contiene cloro injertada a dicho derivado del PVA.

25

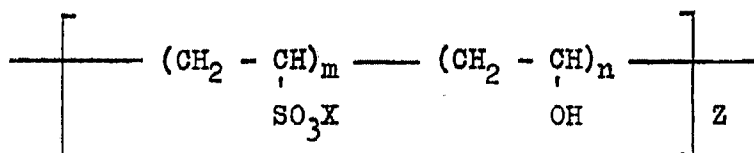
Los derivados del PVA utilizados en la presente invención que contienen un grupo sulfona o sulfato son:

- 30 1) Sustancias producidas a partir de estos copolíme-

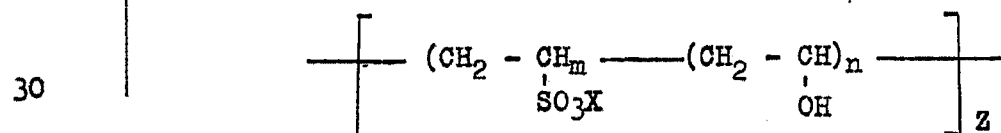


ros, que se preparan a partir del acetato de vinilo y monóme-
ros polimerizables conteniendo un grupo sulfona, tales como
el ácido vinilsulfónico, el ácido alilsulfónico, ácido meta-
lilsulfónico, metacrilato de sulfopropilo y las sales de los
5 mismos, incluyendo las sales sódicas y potásicas, obtenidas
por saponificación del producto en una solución alcalina o
ácida conteniendo un alcohol, tal como metanol y etanol.

Por ejemplo, en el caso del vinilsulfonato sódico, una
mezcla del 20 % en peso de acetato de vinilo y vinilsulfona-
to sódico disuelta en un líquido de metanol y agua (1:1) se
10 polimeriza a 50°C durante 20 horas, el producto de polimeri-
zación así obtenido se coloca en agua para separar y secar
los polímeros. A continuación, se prepara una solución en me-
tanol al 40 % en peso de los polímeros, se añade a la misma
15 una pequeña cantidad de sosa cáustica, se calienta a una tem-
peratura máxima de 30°C, se saponifica durante 6 horas para
retirar el metanol y se seca. Aunque no es apropiada una
fórmula general, el producto puede expresarse con la fórmula
siguiente, cuando se utilizan el ácido vinilsulfónico o las
20 sales incluyendo las sales sódicas y potásicas del mismo.



25 2) Sustancias producidas por una reacción conocida en
la que primero se trata el PVA con bromo o yodo seguido por
calentamiento en una solución acuosa de hidrógenosulfito de
sodio, expresada por la fórmula siguiente:

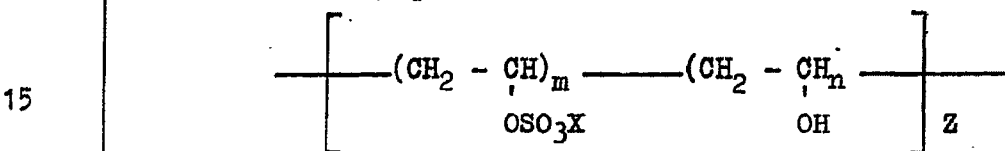


30



Por ejemplo, se añade agua de bromo al 0,03 % al PVA para preparar una solución acuosa de PVA al 5 % aproximadamente. Esta solución se calienta a 20°C durante 8 horas para separar los productos de reacción y a continuación se añade a la misma un 5 % de hidrógenosulfito de sodio y se efectúa la reacción a 95°C durante 5 horas para obtener el derivado del PVA.

3) Una sustancia denominada alcohol polivinílico este erificado con ácido sulfúrico que se produce, por ejemplo, añadiendo una parte de polvo de PVA a 20 partes de una solución acuosa conteniendo un 30 % en peso de ácido sulfúrico y un 15 % en peso de sulfato sódico, y calentando a 80°C durante 2 horas, y que se expresa con la fórmula siguiente:



En las fórmulas anteriores, X significa hidrógeno o un átomo de metal alcalino, tal como sodio y potasio, y m, n y Z significan enteros arbitrarios. $(100 \leq (m+n) \times Z \leq 1000, m/(m+n) \times 100 = 0,5 \text{ a } 20)$.

El contenido en grupos sulfona o sulfato de los derivados de PVA empleados en la presente invención, debe encontrarse dentro de la gama que se describe más adelante. Así, el efecto es insuficiente para un contenido en grupo sulfona o sulfato inferior al 0,5 % en moles. Cuanto mayor sea el porcentaje, más finas son las partículas de la emulsión y menor será la viscosidad. No obstante, con un contenido molar superior al 20 %, es difícil producir un derivado de PVA prácticamente incoloro de primera calidad conteniendo grupos sulfona o sulfato. Por lo tanto, lo mejor es un contenido en sulfona



o sulfato en la gama de un 0,5 a un 20 % molar aproximadamente. Por otra parte, considerando la filtrabilidad y la facilidad en las operaciones para preparar las fibras y películas a partir de la pasta de hilatura y de la pasta de preparación de película, el contenido debe encontrarse preferentemente en la gama molar de un 0,7 a un 10 %. El objeto de esta invención puede alcanzarse totalmente dentro de estas gamas.

La viscosidad de la emulsión acuosa queda notablemente afectada por el grado de polimerización del derivado de PVA utilizado en la polimerización en emulsión que contiene los grupos sulfona o sulfato. La viscosidad de la emulsión acuosa guarda también relación con la viscosidad de la pasta de hilatura que se prepara añadiendo una solución acuosa de PVA sola o una mezcla de PVA con otra sustancia soluble en agua y de elevado peso molecular a dicha emulsión acuosa. Así, cuanto mayor sea la viscosidad de la emulsión, más viscosa es la pasta de hilatura. Para obtener un valor adecuado de viscosidad de la pasta de hilatura, el grado favorable de polimerización de los derivados de PVA que contienen grupos sulfona o sulfato en la presente invención es de 100 a 1000 aproximadamente, preferentemente de 200 a 700. El grado de polimerización del derivado PVA significa $(m+n) \times Z$, anteriormente definido. Lo mismo se aplica a la pasta formadora de película de la presente invención.

La cantidad apropiada de los derivados de PVA que contienen grupos sulfona o sulfato para utilizar en la presente invención difiere según el contenido del grupo sulfona o sulfato y el grado de polimerización de los derivados de PVA. Generalmente, la cantidad se encuentra entre un 1,5 y un 20 % y preferentemente, entre un 1,5 y un 10 % en peso, basado en



el peso de los componentes poliméricos en la emulsión acuosa. Solo puede esperarse un efecto mínimo con menos de un 1,5 %, y, para valores que superen esta gama, la viscosidad de la emulsión acuosa se hace excesivamente elevada.

5 En la polimerización en emulsión que utiliza los derivados de PVA que contiene grupos sulfona o sulfato como se ha descrito anteriormente, pueden utilizarse los procedimientos convencionales de polimerización en emulsión en los que los monómeros se añaden bien inmediatamente o de forma continuada
10 bajo agitación y se calientan en presencia de agua y un catalizador de polimerización.

 La filtrabilidad de la pasta de hilatura que se prepara añadiendo una solución acuosa de PVA como matriz a la emulsión acuosa puede mejorarse utilizándose una pequeña cantidad de
15 un agente emulsionante durante la preparación de la emulsión acuosa o después de ella. Por esta razón, puede utilizarse una pequeña cantidad de un agente emulsionante en paralelo con el uso de los derivados de PVA que contienen los grupos sulfona o sulfato.

20 Los agentes emulsionantes utilizados en esta invención si es necesario, incluyen un solo miembro o una combinación de más de dos miembros de surfactantes aniónicos, tales como sulfatos de alcoholes superiores, arilsulfonatos de alquilo, sulfosuccinato de alquilo y sales de ácidos grasos, y además
25 una mezcla de los agentes emulsionantes indicados con un surfactante no-iónico, tal como el polietilenglicol alquiléter, el polietilenglicol alquillariléter y éster de ácido graso de polietilenglicol.

30 Los catalizadores de polimerización de esta invención incluyen peróxidos solubles en agua, tales como el persulfato



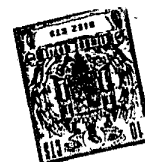
de potasio, el persulfato de amonio y el peróxido de hidrógeno, que se utilizan bien solos o bien en forma de un catalizador redox que se forma por el uso paralelo de un agente reductor tal como hidrógenosulfito de sodio, sulfato ferroso y ácido l- ó d-ascórbico.

La cantidad del catalizador es de un 0,02 a un 1 % en peso del monómero polimérico cuando se utiliza el peróxido en la polimerización en emulsión tanto simple como ordinaria, y cuando se utiliza el catalizador redox, se utiliza de un 0,02 a un 1 % en peso de peróxido al monómero polimérico y un agente reductor en una cantidad de un 10 a un 100 % en peso del peróxido.

Los monómeros que contienen cloro utilizados en la presente invención incluyen, además del cloruro de vinilo y del cloruro de vinilideno anteriormente citados, cloruro de alilo y cloruro de metalilo. La polimerización en emulsión se realiza utilizando uno o más miembros de los monómeros de vinilo que contienen cloro solos o una mezcla de los mismos con otro monómero de vinilo seleccionado del grupo formado por el acrilonitrilo, el estireno, el acetato de vinilo, el propionato de vinilo y el acrilato de vinilo.

Generalmente, la cantidad del otro monómero de vinilo no es superior al 15 % en peso basado en los monómeros totales. Cuando la cantidad supera el 15 % en peso, el tamaño de partículas de la emulsión será más basto, y la estabilidad mecánica de la emulsión tiende a ser inferior e igualmente la pasta de hilatura, obtenida por la adición de PVA como matriz, disminuye en su estabilidad.

Para determinar la eficiencia de injerto de compuestos preparados por el presente proceso, una emulsión acuosa que se



prepara por polimerización en emulsión, por ejemplo, de cloruro de vinilo en una solución acuosa de un derivado de PVA que contiene grupos sulfona o sulfato se disgrega por congelación, separándose un sólido.

5 Por extracción de este sólido con agua hirviendo, seguido por secado y extracción de este residuo seco durante 24 horas con tetrahidrofurano a 65°C, permanece un componente in soluble de injerto.

10 La eficiencia de injerto se define con la fórmula siguiente:

$$\text{Eficiencia de injerto (\%)} = \frac{\text{Peso del componente injerto} \times 100}{\text{Peso del homopolímero} + \text{peso del componente de injerto.}}$$

15 y suele ser de un 5 a un 50 %, según las especies de los deri vados de PVA que contienen grupos sulfona o sulfato, la canti dad de derivados de PVA y la naturaleza del monómero polimeri zable.

20 La emulsión preparada por el proceso de esta invención muestra una elevada estabilidad mecánica según se muestra más adelante y puede almacenarse durante un periodo prolongado de tiempo.

25 Se preparó un derivado de PVA conteniendo grupos sulfona saponificando un copolímero de vinilsulfonato de sodio y acetato de vinilo conteniendo un 2,0 % molar de vinilsulfonato sódico, con un grado de saponificación del 98,5 % molar y un grado de polimerización de 350. A unas mezclas formadas cada una por 10,9 partes de dicho derivado PVA, 0,26 partes de persulfato potásico, 460 partes de agua desalinizada y 218 par tes de cloruro de vinilo, se añadieron 4 cantidades diferentes
30 de laurilsulfato sódico, 0, 0,48, 0,96 y 1,92 partes. Cada



mezcla se colocó y se calentó en un autoclave durante 8 horas bajo agitación con la temperatura máxima de polimerización a 50°C. Las emulsiones acuosas producidas contenían partículas finas y mostraron buena estabilidad mecánica según se muestra en la tabla siguiente. Para referencia, se utilizó un PVA con un grado de polimerización de 350 y un grado molar de saponificación de 99,0 %, en vez de un derivado de PVA conteniendo grupos sulfona y la operación durante toda la polimerización en emulsión fué la misma.

10

	Cantidad de agente emulsionante (partes)									
	0		0,48		0,96		1,92		9,6	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
15	Diámetro medio de las partículas (m/μ)									
	154	basto	83	156	62	107	41	82		40
20	Estabilidad mecánica de la emulsión (min.)									
	> 240	1-2	>240	2-3	>240	3-4	>240	4-5		>240
25	Estabilidad al almacenamiento de la emulsión									
	bue na	Getali nizada	bue na	ineg table	bue na	bue na	bue na	bue na		bue na
	Viscosidad de la emulsión (cp)									
	7,0	-	7,2	-	7,6	15,2	7,9	13,1		12,2

30

A: Material de esta invencion

B: Referencia.



Observaciones:

1. Los diámetros medios se midieron con un microscopio electrónico.

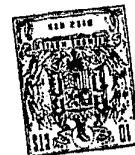
5 2. La estabilidad mecánica de la emulsión se calculó con una bomba de engranajes Shimazu modelo OBZ 6P (0,6 ml/revolución). Los valores se expresaron por el tiempo y minutos en el que se detuvo la bomba de engranajes. Cuanto mayor es el valor, mejor es la estabilidad mecánica. Cuando la bomba de engranajes no se detuvo en 240 min., el cálculo se expresó en " >240 ". Para una emulsión que se utilice comercialmente, 10 la estabilidad mecánica debe ser superior a 240 min.

3. La estabilidad al almacenamiento de la emulsión se designó como "buena" cuando no se observaron cambios sustanciales en la viscosidad, el pH y el aspecto durante una semana a 30°C. 15

4. La viscosidad de la emulsión se midió con un viscosímetro rotativo a 25°C.

Como se ve en la tabla, cuando no se aplicó agente emulsionante, el PVA utilizado para referencia proporciona emulsiones de mala estabilidad mecánica y aptas para ser gelatinizadas en almacenamiento y, por lo tanto, no pueden utilizarse como emulsión para una pasta de hilatura. Aún cuando se aplicó un agente emulsionante, una cantidad de 0,48 a 1,92 partes no fué suficiente para mejorar la estabilidad mecánica de manera que se permitiera el uso de la emulsión a escala comercial como pasta de hilatura. 20 25

Por otra parte, el proceso de esta invención aún sin el uso de un agente emulsionante, proporcionó emulsiones que fueron inesperadamente excelentes tanto en cuanto a estabilidad mecánica como en cuanto a estabilidad al almacenamiento. Por 30



5 otra parte, cuando se aplicó una pequeña cantidad de agente emulsionante, el tamaño de partículas fué más fino que el de las referencias preparadas en condiciones idénticas. Es evidente que la presente invención puede proporcionar emulsiones mucho más estables que las de los procesos convencionales.

10 La matriz de esta invención puede prepararse con PVA solo o una mezcla de PVA con otra sustancia soluble en agua y de elevado peso molecular. Las sustancias de elevado peso molecular aplicables incluyen los polímeros sintéticos elevados tales como las poliacrilamidas y las poliacrilamidas metiloladas, y polímeros naturales elevados tales como almidón, hidroxietilcelulosa y metilcelulosa, y la cantidad del mismo que debe mezclarse tendrá que ser inferior a un 50 % en peso en relación con el PVA. El grado de polimerización y el grado de saponificación del PVA utilizado como matriz puede ser de 900 a 2500 respectivamente y más del 95 % molar según el tipo de la emulsión acuosa o la proporción de mezcla entre la emulsión acuosa y el PVA matriz. El PVA matriz se añade a la emulsión acuosa como solución acuosa al 14 - 20 % en peso.

25 La emulsión acuosa preparada de acuerdo con la presente invención por la polimerización en emulsión de los monómeros polimerizables, la mayor parte de los cuales son monómeros que contienen cloro, es una solución acuosa del derivado de PVA que contiene grupos sulfona o sulfato, puede mezclarse a fondo con el componente matriz, mantener una excelente estabilidad según se demuestra por la variación en el tiempo de la viscosidad y poseer al mismo tiempo unas buenas cualidades de filtrabilidad e hilabilidad.

30



5 El polímero elevado soluble en agua del que el PVA es el componente más dominante que debe añadirse como matriz a la emulsión acuosa, debe añadirse en la cantidad de un 40 a un 250 % en peso a los componentes del polímero en la emul
sion acuosa para obtener un buen resultado. Si la cantidad de matriz excede este valor, la emulsión se hace demasiado diluida para que las partículas de la emulsión sean continua
das en las fibras y películas, mientras que el efecto de la matriz se hace incompleto para una cantidad de la misma y
10 por debajo del límite inferior de la gama.

La pasta de hilatura preparada según el proceso de esta invención se extruye entonces en forma de fibra o película en una solución coagulante de sulfato sódico, seguido por el proceso ordinario, y, si es necesario, los productos se
15 tratan con tratamiento térmico húmedo, lavado con agua, seca
do, estirado, tratamiento térmico y el tratamiento acetal con
vencional. Los productos así obtenidos muestran mejores propiedades mecánicas, resistencia térmica y un aspecto de un blanco más lustroso que productos similares preparados por
20 los procesos conocidos. Por otra parte, pueden teñirse con cualquiera de los colorantes básicos, de dispersión y sulfuro, suministrando productos coloreados con una vividez mejorada.

Como ejemplo, una mezcla formada por 10,9 partes del
25 derivado de PVA, que contenía grupo sulfona y tenía un 98,5% molar de grado de saponificación y 350 de grado de polimerización y que se obtuvo por saponificación de un copolímero vinilsulfonato-sódico-acetato de vinilo, conteniendo 2,0 % molar de vinilsulfonato sódico, 0,26 partes de persulfato po
tásico, 460 partes de agua desalinizada, 218 partes de cloru
30



ro de vinilo y dos cantidades diferentes, 0 y 1,92 partes, de laurilsulfato sódico, se calentó a 50° C durante 8 horas bajo agitación en autoclave, para completar la polimerización. Las emulsiones de PVC obtenida, cuyas concentraciones en sólidos fueron de 3,5 y 3,8 % en peso (los componentes poliméricos fueron el 31,5 y el 41,5 % en peso), mostró una excelente estabilidad de la emulsión.

A la emulsión de PVC así preparada, se añadió como matriz una solución acuosa al 15 % de PVA (grado de polimerización 1700, 99,0 % molar de grado de saponificación), de manera que la cantidad de PVA era de un 66 % en peso de los componentes totales del polímero en la emulsión (el total de la materia sólida en la emulsión menos el agente emulsionante y el persulfato potásico, o, dicho de otro modo, el derivado de PVA más el polímero de vinilo conteniendo cloro, injertándose una parte del polímero de vinilo conteniendo cloro en el derivado de PVA) y la mezcla resultante se mezcló a fondo y se eliminaron las burbujas para obtener una pasta de hilatura.

Siguiendo el proceso ordinario después de la filtración, la pasta de hilatura mencionada se hiló en una solución acuosa de sulfato sódico para preparar fibras, se sometió a tratamiento térmico húmedo, se lavó con agua, se sometió a tratamiento de secado, estirado y térmico y por último un tratamiento acetal con formaldehído para obtener fibras de 2 deniers.

La resistencia térmica de las fibras se probó comparativamente con las fibras para referencia que se prepararon en el mismo proceso excepto que, en lugar del derivado de PVA conteniendo grupos sulfona, se utilizó un PVA con un grado de polimerización de 350 y un grado molar de saponificación de 99,0 %, y el agente emulsionante se aumentó a 9,6 partes. Los resul-



tados se muestran en la tabla siguiente.

5	Concepto	Muestra	Agente emulsionante (partes)		
			0	1,92	9,6
			Muestra para prueba.	Muestra para prueba.	Referencia
10	Resistencia térmica (coloración por el calor)	140°C x 120'	72	72	66
		150°C x 60'	61	59	44
		160°C x 30'	58	55	42
		180°C x 15'	45	36	20

15 Observaciones: La coloración por el calor se expresó por la blancura observada después de tratamiento térmico en un "probador de envejecimiento tipo Geer". Los valores superiores representan mejores resultados.

20 Como se puede ver fácilmente en la tabla, el proceso conocido que emplea PVA proporciona productos de coloración térmica mas notable que el proceso de la presente invención cuando no se utiliza agente emulsionante, y este último proceso, aún cuando se aplique una pequeña cantidad de agente emulsionante, se demuestra que proporciona productos de resistencia térmica superior que los procesos convencionales.

25 Por otra parte, la estructura fina y uniforme de la sección transversal de las fibras es otro resultado positivo de estas investigaciones. En la estructura de sección transversal de las fibras obtenidas por los procesos conocidos, con la observación a través de un microscopio óptico no se observa nada, pero una observación cuidadosa con un microscopio electrónico muestra una estructura doble que forma una

30



piel y un núcleo distintos de los de las fibras de PVA producidas con el proceso de hilatura en húmedo. Por otra parte, sin embargo, las fibras producidas por el proceso de esta invención tienen una estructura de sección transversal uniforme y son brillantes debido a la ausencia del agente emulsionante en la materia compuesta, de manera que los productos teñidos con las mismas muestran tonos de color mucho más claros en relación con los productos obtenidos por los procedimientos convencionales y que tienen una estructura doble. Ni que decir tiene que la adición a la pasta de hilatura de la presente invención de aditivos convencionales tales como diversos pigmentos, agentes escarchantes para eliminar el brillo, estabilizantes, o piroretardantes, todos ellos en cantidades más bien pequeñas, por procedimientos generalmente reconocidos, permanece dentro del ámbito de la presente invención. Estos materiales pueden también incorporarse bien a la emulsión o bien a la solución acuosa de PVA.

Como piroretardantes utilizados en la presente invención, el ácido estánnico y los óxidos de estaño (SnO , SnO_2) son muy efectivos, y se suslen utilizar en una cantidad no superior al 5 % en peso del componente polimérico total de la pasta de hilatura.

Por otra parte, el ámbito de la presente invención no queda restringido por la utilización de los tratamientos y condiciones del mismo como por ejemplo, tratamiento térmico en húmedo, lavado con agua, secado, estirado, tratamiento térmico y conversión en acetal, que, si es necesario, se aplican a las fibras y películas producidas por un proceso generalmente reconocido a partir de la pasta de hilatura de la presente invención.



5 Como se ha descrito anteriormente, la presente invención proporciona fibras y películas que se preparan con la pasta de hilatura por los procesos de hilatura y de formación de película, respectivamente, y tienen mejor resistencia térmica, propiedades mecánicas y brillo que los preparados con los procesos convencionales conocidos. La pasta de hilatura está compuesta con una sustancia soluble en agua y de elevado peso molecular donde el PVA es el constituyente principal y las sustancias que incluyen un polímero que contiene cloro, como por ejemplo el PVC y el PVdC, o un copolímero de estos monómeros que contienen cloro o un copolímero de dichos monómeros que contienen cloro con otros monómeros.

10 Las fibras de esta invención obtenidas por el mencionado proceso pueden hilarse en hilos por los procedimientos ordinarios y utilizarse para producir diversos productos de fibra incluyendo telas no tejidas de la misma forma que con las demás fibras sintéticas para todo uso.

Ejemplo 1:

20 Una mezcla formada por 10,9 partes de un derivado de PVA conteniendo grupos sulfona de 98,5 % molar de grado de saponificación y 350 de grado de polimerización, que se obtuvo saponificando un copolímero de vinilsulfonato sódico-acetato de vinilo conteniendo un 2,0 % molar de vinilsulfonato sódico, 0,26 partes de persulfato potásico, 460 partes de agua desalinizada y 218 partes de cloruro de vinilo, se colocó en una autoclave y se realizó la polimerización bajo agitación durante 8 horas a la gama de temperatura en la que el punto máximo fué de 50°C. La emulsión de cloruro de polivinilo así obtenida contenía un 31,5 % en peso de materia sólida (o un 31,5 % en peso de componentes poliméricos en la emulsión), y



5 las propiedades físicas fueron las siguientes: la viscosidad a 25°C fué de 7,0 cp, el diámetro medio de las partículas de 154 m/μ, la estabilidad mecánica superior a las 4 horas, la eficiencia de injerto de 18,6 % y la estabilidad al almacenamiento fué tal que no se observó ningún cambio después de 6 meses de almacenamiento.

10 Una mezcla a fondo de 28,5 partes de dicha emulsión de PVC y 60 partes de una solución acuosa al 15 % de PVA (1700 de grado de polimerización, 99,2 % molar de grado de saponificación) se mantuvo a 80°C, se eliminaron las burbujas para preparar una pasta de hilatura en la que el componente polimérico en la matriz ascendía a un 100,2 % del componente polimérico en la emulsión. La pasta de hilatura de esta invención así obtenida se comparó en cuanto a estabilidad con tres pastas de hilatura de referencia, incluyendo una en la que el derivado de PVA conteniendo grupos sulfona se sustituyó por PVA, 15 y otras en las que se utilizaron 0,96 y 9,6 partes de lauril-sulfato sódico, como agente emulsionante, y cada emulsión de PVC se polimerizó de la misma manera. Los resultados se muestran a continuación.

	La presente invención	Referencia (1)	Referencia (2)	Referencia (3)
25 Agente emulsionante	0	0	0,96 partes	9,6 partes
Estabilidad al almacenamiento de PVC	Buena	Gelatini-zada	Buena	Buena
30 Estabilidad mecánica de la emulsión de PVC	>240 min.	1 min.	4 min.	>240 min.



La referencia (1), en la que la emulsión se gelatinizó y la estabilidad mecánica no fué mas que de un minuto, no proporcionó una pasta de hilatura suficiente para la finalidad.

5 La emulsión referencia (2), cuya estabilidad al almacenamiento fué relativamente buena, pero cuya estabilidad mecánica fué de sólo 4.000, tampoco pudo proporcionar una pasta de hilatura de suficiente calidad.

La emulsión referencia (3) fué bastante buena, tanto en el almacenamiento como en la estabilidad mecánica.

10 Por otra parte, la estabilidad de la pasta de hilatura de la referencia (3) se expresó en términos de viscosidad, es decir, 12 segundos inmediatamente después de la preparación y 15 segundos a las 24 horas, aumentando gradualmente con el transcurso del tiempo, mientras que la viscosidad de la pasta de hilatura de la presente invención permaneció constante, es
15 decir, 11 segundos después de la preparación y 11 segundos después de 24 horas. La viscosidad se expresó por el tiempo en segundos durante el cual una bola de acero de 3,17 mm de diámetro cae desde una distancia de 30 cm. en la pasta de hilatura a 75°C.

20 Las pastas de hilatura de la presente invención y de la referencia (3) se extruyeron después de filtración en una solución acuosa de 350 g/l de sulfato sódico para preparar fibras y a continuación se introdujeron en un baño de 300 g/l de sulfato sódico a 90°C para el tratamiento térmico en húmedo, y a continuación se lavaron con agua y se secaron, se
25 tiraron a 150°C y se sometieron a tratamiento térmico a 230°C. Las fibras así producidas fueron tratadas durante 30 minutos a 70°C para ser convertidas en acetal en un baño que contenía
30 5,0 partes de formaldehído, 15 partes de ácido sulfúrico, 10



partes de sulfato sódico y 70 partes de agua.

La Tabla 1 muestra, con respecto a las fibras de 2 denieres de la presente invención, las propiedades mecánicas, la uniformidad de la sección transversal, el aspecto, la tingibilidad, la resistencia térmica y la contracción en seco y en caliente.

T A B L A I

Muestra	Fibras de la presente invención	Fibras de referencia
Resistencia en seco (g/d)	3,25	2,96
Estirado en seco (%)	23,7	23,5
Resistencia a los nudos (g/d)	1,45	1,30
Uniformidad de la sección transversal	uniforme	estructura doble con una piel y un núcleo
Aspecto	blanco brillante	blanco lechoso
Tingibilidad	clara	ligeramente falta de claridad
Coloración térmica 140°Cx120'	75	68
150°Cx 60'	62	45
Contracción en seco y caliente (%) 190°Cx 20'	5	13

La resistencia térmica de las fibras de esta invención fué excelente. La coloración térmica fué muy inferior que la



5 coloración térmica de las fibras de la referencia, particularmente a temperaturas superiores a 150°C y, con relación a las demás propiedades mecánicas, la uniformidad de las secciones transversales, el aspecto, la tingibilidad y la contracción en seco y caliente, las fibras de esta invención mostraron un efecto sustancialmente mejorado en comparación con las fibras de referencia.

Observaciones:

10 1. La uniformidad de la sección transversal se midió con forogramas con microscopio electrónico.

2. El aspecto se calculó por observación visual de las fibras.

15 3. Para la tintura se utilizó un 1 % del peso de la fibra de colorante básico Sumiacryl Básico Rosa B de Sumitomo Chemical Products, un 2 % del peso de la fibra de ácido acético y un 0,5 % del peso de la fibra de acetato sódico. Las fibras se tifieron durante 60 min. a 90°C con una relación del baño de 1:40.

20 4. La contracción en seco-caliente se midió durante 20 min. bajo una temperatura de 190°C sin tensión en el horno.

Ejemplo 2:

25 Se preparó una pasta de hilatura añadiendo una solución acuosa al 15 % de PVA como matriz a la emulsión de PVC del Ejemplo 1 de la misma forma que en el Ejemplo 1 de manera que el PVA supuso un 30, 40, 100, 200, 250 y 300 % en peso de los componentes poliméricos totales de la emulsión. Las fibras de la pasta de hilatura fueron estiradas y fijadas térmicamente como en el ejemplo 1, y convertidas en acetal para
30 producir fibras de 5 denieres.



En la Tabla 2 se muestran las propiedades de las fibras así producidas.

5 Si el contenido de PVA disminuía por debajo del 40 %, el efecto incompleto de la matriz que ocurría hacía imposible hilar la pasta. Por otra parte, si el contenido de PVA superaba el 250 %, daba lugar a una continuidad incompleta de las partículas de emulsión de PVC en las fibras y se disminuía notablemente el brillo y la tingibilidad.

10 Es evidente por lo afirmado anteriormente que el objeto de la presente invención puede alcanzarse únicamente en la gama de PVA como matriz de un 40 a un 250 % en peso de los componentes poliméricos totales de la emulsión.

T A B L A 2

15

Concepto \ Nuestra	Fibras para referencia	Fibras de la presente invención	Fibras para referencia
PVA (%) / polímeros en emulsión	30	40 100 200 250	300
20 Hilabilidad	No	Buena	Buena
Continuidad de las partículas en emulsión	-	Perfecta	Imperfecta
Aspecto	-	Blanco brillante	Blanco lechoso
25 Tingibilidad	-	Clara	Ligeramente poco clara

Observación:

30 La continuidad de las partículas en emulsión se observó con las fibras colocadas en una placa de vidrio y que fue-



ron tratadas con unas gotas de ácido fórmico al 80 - 90 %, y calentadas a 60-80°C sobre una placa metálica, en la que se disolvió el componente de PVA, utilizando un microscopio. Las partículas completamente continuas en las fibras pudieron observarse como una fibrila en cuadrícula y, por otra parte, se observaron partículas incompletamente continuas como partículas discontinuas y partículas estiradas.

Ejemplo 3:

Una mezcla formada por 5,5 partes de underivado de PVA conteniendo grupos sulfona con un grado de polimerización de 200 y un grado de saponificación de 98,0 % molar que se había obtenido saponificando un copolímero de alilsulfonato sódico - acetato de vinilo, conteniendo 10,0 % molar de ácido alil-sulfónico, 1,92 partes de dodecylbencenosulfonato sódico, 0,30 partes de persulfato amónico, 196 partes de cloruro de vinilo, 22 partes de acetato de vinilo y 460 partes de agua desalinizada, se colocó en un autoclave y se realizó la polimerización durante 6 horas bajo agitación a temperaturas de hasta 50°C. La emulsión así obtenida de copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo contenía una materia sólida que suponía el 31,8 % en peso (31,5 % en peso de los componentes totales del polímero), y poseía una viscosidad de 9,1 cp a 25°C, siendo el tamaño medio de las partículas de 44 m/μ. La estabilidad mecánica fué superior a 4 horas y la estabilidad al almacenamiento fué tan excelente que no se observó ningún cambio en el aspecto después de transcurridos 6 meses.

A 28,3 partes (8,9 partes de componentes poliméricos) de la emulsión de copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, se añadieron 60 partes de una solución acuosa al 15 % de PVA (componente polimérico 9 partes; grado de polimeriza-



ción 2000, 98,5 % molar de grado de saponificación) y 2,5 partes de una dispersión de ácido estánnico al 16 % como piroretardante, y la mezcla resultante se mezcló a fondo, manteniéndose a 80°C para eliminar las burbujas, y preparar una pasta de hilatura. Los componentes poliméricos de la matriz suponían un 100,1 % en peso de los componentes poliméricos de la emulsión. La estabilidad de la pasta de hilatura obtenida en el citado procedimiento se comparó con la pasta de hilatura de referencia que había sido preparada a partir de la emulsión de copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo utilizando PVA en vez de un derivado de PVA conteniendo grupos sulfona y 9,6 partes de un agente emulsionante, dado que 1,92 partes del agente emulsionante no era suficiente para proporcionar a la emulsión la necesaria estabilidad mecánica y producir una pasta de hilatura satisfactoria. La estabilidad se expresó por la viscosidad de la pasta de hilatura; así, la viscosidad de la pasta de hilatura de referencia aumentada con el tiempo fué de 12 y 15 segundos, inmediatamente y de 24 horas respectivamente, después de la preparación, mientras que la pasta de hilatura de la presente invención mantuvo una estabilidad de 10,5 segundos durante 24 horas, demostrando con ello una estabilidad realmente excelente.

La pasta de hilatura después de la filtración, se hiló en fibras en una solución acuosa conteniendo 350 g/l de sulfato sódico a 45°C y dichas fibras fueron después tratadas con tratamiento térmico húmedo en un baño de 300 g/l de sulfato sódico a 90°C, se lavaron con agua, se secaron, estiraron a 150°C y trataron térmicamente a 230°C. Las fibras así obtenidas fueron convertidas en acetal tratándose durante 30 min a 70°C en un baño formado por 5 partes de formaldehído, 15



partes de ácido sulfúrico, 10 partes de sulfato sódico y 70 partes de agua. La resistencia térmica de las fibras de 2 denieres de esta invención se examinó comparativamente con la de las fibras de referencia preparadas en el proceso similar.

5 Como en el caso del Ejemplo 1, la resistencia térmica de las fibras de esta invención fué tan excelente que la coloración térmica y la contracción térmica fué muy inferior y el efecto mostrado mucho más notable a temperaturas por encima de los 150^o C. Del mismo modo, en cuanto a las propiedades mecánicas, uniformidad de las secciones transversales, brillo y tingibilidad, las fibras de la presente invención mostraron mejores propiedades que las fibras de referencia, como aparece en la Tabla 3.

T A B L A 3

Concepto \ Muestra	Fibra de la presente invención	Fibras de referencia
Resistencia en seco (g/d)	3,20	2,88
Estirado en seco (%)	23,6	23,8
Resistencia a los nudos (g/d)	1,48	1,33
Uniformidad de la sección transversal	uniforme	estructura <u>do</u> ble de piel y nucleo
Aspecto	blanco brillan <u>te</u>	blanco lechoso
Tingibilidad	clara	ligeramente me <u>nos</u> clara
Coloración térmica 140 ^o C x 120'	76	70
150 ^o C x 60'	64	45



TABLA 3 (Continuación)

Muestra		Fibra de la presente invención	Fibras de referencia
Concepto			
5	Contracción térmica al aire (%) 190°C x 20'	6	12

Ejemplo 4:

10 Una mezcla formada por 10,9 partes de un derivado de PVA conteniendo un 1,0 % molar de grupos sulfona y con un grado de polimerización de 300 que había sido preparada sulfonando con hidrógeno sulfito de sodio, PVA totalmente saponificado como el derivado de PVA conteniendo grupos sulfona, 0,96 partes de dodecilmencenosulfonato sódico, 0,26 partes de persulfato potásico, 460 partes de agua desalinizada y 218 partes de cloruro de vinilideno fué colocada en un autoclave, y se realizó la polimerización de 10 horas a 45°C. La emulsión del cloruro de polivinilideno contenía un 31,4 % en peso de materia sólida (31,2 % del peso de los componentes poliméricos). La viscosidad fué de 12,3 cp a 25°C, y el tamaño medio de partícula de 85 m/μ. La estabilidad mecánica superó las 4 horas y la estabilidad al almacenamiento fué tan importante que no se observó ningún cambio a los 6 meses.

25 A 28,6 partes (componentes poliméricos 8,92 partes) de dicha emulsión de cloruro de polivinilideno, se añadieron 48 partes de una solución acuosa al 15 % de PVA (componente polimérico 7,2 partes; grado de polimerización 1000, 98,0 % molar de grado de saponificación) y 12 partes de una solución acuosa al 15 % de poliacrilamida (componente polimérico 1,8 partes), se mezcló a fondo, se eliminaron después las burbujas y

30



5 se mantuvo a 80°C para preparar una pasta de hilatura. (Los componentes poliméricos en la matriz suponían un 100,8 % en peso del polímero en la emulsión). La viscosidad de la pasta de hilatura fué de 11 y 12 segundos inmediatamente y 24 horas después de la preparación, respectivamente, mostrando una excelente estabilidad.

10 Dicha pasta de hilatura después de filtración, se hiló en una solución acuosa de 350 g/l de sulfato sódico para preparar fibras. Las fibras se introdujeron entonces en un baño de 300 g/l de sulfato sódico a 90°C para tratamiento térmico húmedo, se lavaron con agua, se secaron, se estiraron a 150°C y finalmente se trataron térmicamente a 230°C. Las fibras así obtenidas se convirtieron en el acetal tratándose durante 30 minutos a 70°C en un baño formado por 5 partes del formaldehido, 15 partes de ácido sulfúrico, 15 partes de sulfato sódico y 70 partes de agua.

15 Las fibras de la presente invención así preparadas mostraron propiedades particularmente excelentes en cuanto a resistencia térmica, propiedades mecánicas, brillo y tingibilidad.

20 Por otra parte, sin embargo, una emulsión de cloruro de polivinilideno preparada como referencia que había sido preparada de forma similar utilizando PVA en vez del derivado de PVA conteniendo sulfona tenía unas partículas de tamaño medio superior, con un diámetro de 230 m/μ, y la estabilidad al almacenamiento no fué tan buena, depositando una cantidad considerable de precipitado dos días después de la polimerización, por lo que no pudo realizarse con ella una pasta de hilatura satisfactoria.



Ejemplo 5:

Una mezcla formada por 10,9 partes de una sal sódica de PVA convertida en el éster del ácido sulfúrico de 500 de grado de polimerización y contenido 5,0 % molar de grupos de sulfato producidos tratando un PVA totalmente saponificado con ácido sulfúrico, 0,30 partes de persulfato de amonio, 460 partes de agua desalinizada, 153 partes de cloruro de vinilo y 65 partes de cloruro de vinilideno se colocó en un autoclave y se realizó la polimerización durante 7 horas bajo agitación a una temperatura de hasta 50°C. La emulsión del copolímero cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno, contenía un 31,6 % en peso de materia sólida. (Los componentes del polímero suponían un 31,6 % en peso). La viscosidad era de 9,7 op a 25°C y el diámetro medio de la partícula de 148 μ . La estabilidad mecánica fué superior a las 4 horas y la capacidad de almacenamiento tan importante que no se observó ningún cambio incluso después de transcurrir 6 meses.

Las 28,6 partes (componentes del polímero 9,04 partes) de dicha emulsión del copolímero cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno; 60 partes de una solución acuosa al 15 % de PVA (componente del polímero 9 partes; grado de polimerización 1700, 99,5 % molar de grado de saponificación) se añadieron y se mezclaron a fondo. La mezcla resultante se mantuvo a 80°C para eliminar las burbujas y se preparó una pasta de hilatura. (Los componentes poliméricos en la matriz supusieron 99,6 % en peso del polímero en la emulsión). La estabilidad de la pasta de hilatura de la presente invención se examinó comparativamente con la de la pasta de referencia, que se había preparado de forma similar con una emulsión de copolímero cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno producida por polime-



5 rización en presencia de 9,6 partes de laurilsulfato sódico como agente emulsionante y utilizando PVA en vez del derivado de PVA conteniendo grupos sulfato. Al expresar la estabilidad en términos de viscosidad de pastas de hilatura, la viscosidad de la pasta para referencia fué de 13 y 16 segundos inmediatamente y 24 horas, respectivamente, después de la preparación, aumentando con el tiempo, mientras que la pasta de hilatura de la presente invención mostró una excelente estabilidad de 11 segundos y de manera firme incluso después de 24 horas.

10 La pasta de hilatura, después de filtración, se extrajo a través de una ranura de 0,2 mm, en el interior de una solución acuosa de 350 g/l de sulfato sódico para preparar películas, las películas preparadas se pasaron a través de un baño de una solución saturada de sulfato sódico cuya temperatura se elevó gradualmente de 70 a 95°C, y a continuación a través de una solución acuosa de 100 g/l de sulfato sódico a 30°C, se enfrió y se lavó con agua fría. Posteriormente, se estiró el producto al doble de su longitud a 100 - 160°C.

20 Las películas así preparadas fueron transparentes y excelentes en cuanto a sus propiedades mecánicas. En cuanto a la resistencia térmica, las películas de la presente invención quedaban menos coloreadas por el calor que las películas de referencia preparadas en un proceso similar, y el efecto fué especialmente notable a temperaturas superiores a los 150°C.

25 Otras películas de esta invención preparadas moldeando dicha pasta en una correa sinfín a 50-80°C y evaporando el agua seguido por estiramiento al doble de la longitud a una temperatura de 100 a 160°C fueron tan excelentes a las anteriores en

30 cuanto a transparencia, propiedades mecánicas y resistencia



térmica.

Ejemplo 6:

Una mezcla formada por 17,4 partes de un derivado de PVA conteniendo grupos sulfona de 350 de grado de polimerización y 99,5 % molar de grado de saponificación que había sido preparado saponificando copolímero de metalilsulfonato sódico-acetato de vinilo conteniendo un 3,5 % molar del metalilsulfonato sódico, 0,1 parte de persulfato potásico, 0,05 parte de sulfito hidrógeno de sodio, 205 partes de cloruro de vinilo, 13 partes de propionato de vinilo y 420 partes de agua desalinizada, se colocó en una autoclave y se realizó la polimerización durante 3 horas bajo agitación a una temperatura de hasta 50°C. La emulsión del copolímero de cloruro de vinilo-propionato de vinilo preparada de esta manera contenía un 35,8 % en peso de materia sólida (los componentes del polímero suponían un 35,8 % del peso). La viscosidad fué de 12,5 cp a 25°C y el diámetro medio de partícula de 148 m/μ. La estabilidad mecánica fué superior a las 4 horas y la estabilidad al almacenamiento tan excelente que no se observó ningún cambio después de transcurridos 6 meses.

A 28 partes (componentes del polímero 10,0 partes) de la emulsión del copolímero de cloruro de vinilo-propionato de vinilo, se añadieron 100 partes de una solución acuosa al 15 % de PVA (15 partes de componente de polímero, grado de polimerización 1400, grado de saponificación 96,0 % molar) y 2,5 partes de una dispersión al 16 % de óxido de estaño (SnO₂). La mezcla resultante se mezcló a fondo, se mantuvo a 80°C y se le eliminaron las burbujas, para preparar una pasta de hilatura. El componente polimérico de la matriz supuso un 150 % en peso de los componentes poliméricos de la emulsión.

La viscosidad de la pasta de hilatura de esta invención fué de 16 sec. inmediatamente después de la preparación, y el mismo valor permaneció incluso después de 24 horas, manteniendo una excelente estabilidad.

5 En la misma forma que en el Ejemplo 1, dicha pista de hilatura se trató sucesivamente por hilatura, tratamiento térmico y húmedo, estirado en seco, tratamiento térmico y conversión en acetal.

10 Las fibras obtenidas mostraron excelentes propiedades en cuanto a resistencia térmica, propiedades mecánicas, brillo y tingibilidad.

Ejemplo 7:

15 Las fibras de 2 denieres (longitud del corto 38 mm) de la presente invención obtenidas en los Ejemplos 1 y 3 se prepararon en hilo hilado con hilo de algodón nº 20, con 15 torcidos por pulgada, utilizando una instalación de hilatura en miniatura Shirley (suministrada por Platt International Ltd.). La resistencia del hilo hilado obtenido fué de 0,463 kg y de 0,450 kg la del hilo de los Ejemplos 1 y 3 respectivamente.

20 El hilo hilado preparado con las fibras de esta invención mostró cualidades más excelentes en cuanto a resistencia térmica, propiedades mecánicas, brillo y tingibilidad que el hilo de las fibras de referencia.

25 Nota: La resistencia del hilo hilado se calculó por JIS L1067 (correspondiente a la ASTM D 2256-69).

Ejemplo 8:

30 Utilizando el hilo hilado con hilo de algodón nº 20 de la presente invención preparado en el Ejemplo 7, se prepararon textiles tejidos planos con un número de tramas de 55/25,4 mm y un número de urdimbres de 60/25,4 mm con un peso de 130



g/m². Las resistencias a la tracción de los tejidos fueron las siguientes:

	Ejemplo 1	Referencia 3 en el ejemplo 1	Ejemplo 3	Referencia en el ejemplo 3
Longitudinal	27,6 Kg	23,4 Kg	26,2 Kg	23,0 Kg
Lateral	48,0	40,8	45,8	40,2

Los tejidos producidos con el hilo hilado de esta invención mostraron mejores propiedades en cuanto a resistencia térmica, propiedades mecánicas, brillo y tingibilidad, como características de las fibras de esta invención, que los preparados con las fibras de referencia de los Ejemplos 1 y 3. Por otra parte, las telas tejidas utilizando el hilo hilado de las fibras del Ejemplo 3 que contenían el pirorretardante mostraron una elevada eficiencia en cuanto a la evitación de la inflamación y pasaron la prueba en dirección vertical según la norma DOFFF 3-71.

Nota: La resistencia a la tracción de los tejidos se midió según la norma JIS L1068 (correspondiente a la ASTM D 1682-64).

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo 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 PRE



PARAR FIBRAS Y PELICULAS TERMO-RESISTENTES; caracterizándose por lo siguiente:

5 1ª.- Procedimiento para preparar fibras y películas termo-resistentes, compuestas por (A) alcohol polivinílico de 900 a 2500 de grado de polimerización solo o en mezcla con otra sustancia soluble en agua y de elevado peso molecular, (B) un derivado de alcohol polivinílico de 100 a 1000 de grado de polimerización, conteniendo 0,5 al 20 % molar de grupos sulfona o sulfato y (C) un polímero de vinilo conteniendo cloro, encontrándose una parte del polímero de vinilo que contiene cloro injertada en dicho derivado de alcohol polivinílico, siendo el contenido de (A) de un 40 a un 250 % en peso basado en el peso de (B) y (C), y siendo el contenido de dicho derivado de alcohol polivinílico del 1,5 al 20 % en peso de (B) y (C), siendo el contenido de dicho polímero de vinilo que contiene cloro de un 80 a un 98,5 % en peso de (B) y (C); caracterizado porque comprende formar una emulsión acuosa por polimerización en emulsión de dichos monómeros de vinilo que contienen cloro, en presencia de un catalizador de polimerización, y conteniendo dicho derivado de alcohol polivinílico de un 0,5 a un 20 % molar de grupos sulfona o sulfato, en una cantidad de aproximadamente 1,5 a 20 % en peso de los componentes poliméricos totales de la emulsión; añadir dicha emulsión a una solución acuosa de (A) como matriz que corresponde al 40-250 % en peso del total de dicho derivado de alcohol polivinílico y del citado polímero de vinilo que contiene cloro, encontrándose una parte de dicho polímero de vinilo que contiene cloro injertado en dicho derivado de alcohol polivinílico en la emulsión; y a continuación coagular los polímeros en la pasta de hilatura resultante para formar una fibra o una pelí

5
10
15
20
25
30

MG



cula.

5 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque a dicha pasta de hilatura se añade ácido estánico u óxido de estaño en forma de dispersión acuosa, en una cantidad no superior al 5 % en peso de dichos polímeros.

10 3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque dicho derivado de alcohol polivinílico es un derivado de alcohol polivinílico que contiene grupos sulfona, que se obtiene saponificando un copolímero producido a partir de acetato de vinilo y un monómero polimerizable que lleva grupos sulfona seleccionado del grupo formado por ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, y sus sales, incluyendo las sales sódicas y potásicas.

15 4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque dicho derivado de alcohol polivinílico es un derivado de alcohol polivinílico que contiene grupos sulfona, que se obtiene tratando alcohol polivinílico con un miembro seleccionado del grupo formado por bromo y yodo y calentando el alcohol polivinílico así tratado en una solución acuosa de hidrógeno sulfito de sodio.

20 5^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque dicho derivado de alcohol polivinílico se prepara calentando alcohol polivinílico en una solución acuosa concentrada de ácido sulfúrico.

25 6^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el polímero de vinilo que contiene cloro es un polímero seleccionado del grupo formado por cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y los copolímeros de los mismos con otro monómero de vinilo polimerizable..

30

ME



7^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el polímero de vinilo que contiene cloro es cloruro de polivinilo.

5

8^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el polímero de vinilo que contiene cloro es un copolímero de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

10

9^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el polímero de vinilo que contiene cloro es un copolímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo o propionato de vinilo.

15

10^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador de polimerización es un peróxido seleccionado del grupo formado por persulfato de amonio, persulfato potásico y peróxido de hidrógeno, o un catalizador redox compuesto por uno de dichos peróxidos y un agente reductor.

20

11^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la película o fibra se forma por coagulación de los polímeros en la pasta de hilatura en una solución acuosa de sulfato sódico.

25

12^a.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque dichas fibras o películas producidas se calientan en una solución acuosa de sulfato sódico a 70-100°C.

13^a.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque las fibras o películas producidas se secan, se estiran y a continuación se someten a tratamiento térmico.

30

14^a.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque las fibras o películas producidas se convierten en un acetal con un aldehído.

15^a.- Procedimiento para preparar fibras y películas

MCE



termo-resistentes, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 38 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid - 9 JUN. 1974

KOHJIN CO. LTD.

L. GÓMEZ ACEBO Y ERDEY

Firmado: L. Gómez Fernández

AGE