



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 365 235**

② Número de solicitud: 201030311

⑤ Int. Cl.:
C08L 33/20 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **03.03.2010**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **27.09.2011**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
27.09.2011

⑦ Solicitante/s: **Juan Batllé Martí**
c/ Mina, 3
17156 Girona, ES

⑦ Inventor/es: **Batllé Martí, Juan**

⑦ Agente: **Chanza Jordán, Dionisio**

⑤ Título: **Composición y procedimiento de obtención de fibras de poliacrilato reticulado con nanopartículas minerales de arcilla depurada.**

⑤ Resumen:

Composición y procedimiento de obtención de fibras de poliacrilato reticulado con nanopartículas minerales de arcilla depurada.

Esta invención consigue producir textiles para todo uso y destino con una tintura y teñido homogéneo, mayor resistencia a la tracción o al frote, mayor o mejor elasticidad, elongación, resiliencia, dureza, y cohesión, y protección y resistencia frente al fuego por medio de la aplicación de una emulsión purificada de arcillas a base de nanopartículas de filosilicatos de montmorillonita $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ por medio de un baño acuoso, de una concentración valorada entre 2-10%, y su procedimiento de obtención a través de las siguientes etapas: 1º). Reticulación de la fibra; 2º). Hidrólisis; 3º). Adición de nanopartículas de dicha emulsión purificada; 4º). Neutralización; 5º). Tintura; 6º). Complejión y 7º). Secado.

ES 2 365 235 A1

DESCRIPCIÓN

Composición y procedimiento de obtención de fibras de poliacrilato reticulado con nanopartículas minerales de arcilla depurada.

Sector técnico

La invención que se protege en esta Patente de invención consiste en una composición de fibras de poliacrilato reticulado con adición de nanopartículas minerales de arcilla depurada y su procedimiento de obtención.

Se trata, por tanto, de un producto y de su procedimiento de obtención a base de fibras o elementos filiformes artificiales de poliacrilato reticulado que comprende la aplicación de la nanotecnología a través del suministro de finas partículas de arcilla depurada de rangos entre 100 y 2500 nanómetros (finas) y entre 1 y 100 nanómetros (ultrafinas), para productos textiles de diverso uso y aplicación (revestimientos, toldos, prendas, etc.).

Técnica anterior

La utilización de poliacrilato reticulado en materiales textiles ya es conocido y se encuentra extendido para conseguir y realzar las propiedades térmicas y físicas de estos materiales, por ejemplo, a modo de tejidos absorbentes o revestimientos ignífugos o de insonorización. Sin embargo, la diversidad de composiciones químicas varían y determinan sus propiedades ópticas y su comportamiento mecánico (respuesta a temperaturas, elasticidad, deformación, rigidez, elasticidad, etc.) y, *por ende*, sus aplicaciones. A tal efecto, con la presente invención se logra un material textil más ventajoso frente a los ya conocidos por razón de sus características funcionales en orden a su comportamiento frente al fuego - resistencia, minoración de humos tóxicos, - y su configuración estética - tintura homogénea -.

En la actualidad, ya se conocen y son utilizados diversos materiales textiles a base de poliacrilato reticulado pero todos ellos presentan inconvenientes tanto operativos como estéticos y también funcionales, muy especialmente porque solamente se obtiene una tintura no homogénea y no distribuida uniformemente. Por lo cual, el uso de los medios ya desarrollados presentan siempre ciertas limitaciones frente a la invención que se presenta. Así, son ya conocidos como alternativas previas y distantes, las invenciones de la Patente Europea EP1568818 de JUAN BATLLE (2005) sobre un procedimiento de fabricación de fibras de poliacrilato reticulado del propio inventor, y la Patente internacional WO2008128660 de MONTEFIBRE (2008) sobre las propiedades ignífugas y partiendo de pigmentación en masa al proceso de reticulación del polímero de poliacrilato.

Estos procedimientos de transformación a base de reticulación provienen desde inicios de la década de los años 1970, desde cuya fecha se han producido una cantidad ínfima a nivel mundial si se compara con otras materias fibrosas para textiles - no más de 60 toneladas anuales -, teniendo en cuenta que toda esa producción se ha destinado a su uso como barreras térmicas o de protección al fuego. Siendo la denominación comercial más usual, la marca comercial TECSTAR de la sociedad POLYACRYLATE.

Esta última patente citada, por su mismo procedimiento químico empleado es muy limitativa y condiciona su obtención a base de cantidades importantes de producción por un color dado, pues además,

responde a una etapa concreta y parcial dentro de un proceso general de fabricación.

Los desarrollos técnicos logrados, conocidos y registrados hasta el presente con procedimientos varios diferenciados, resultan con importantes limitaciones estéticas, funcionales y operativas que a pesar de su carácter ignífugo y anti-humos tóxicos impide su utilización en un importante y variado mundo de aplicaciones. Las novedades que se presentan en estos desarrollos primordiales y primigenios del inventor, permiten resolver todos estos inconvenientes.

Problema técnico

En el sector textil, y en particular de las fibras sintéticas, como es el poliacrilato reticulado resulta un reto constante el lograr materiales de gran resistencia térmica y propiedades químicas y mecánicas para aplicaciones de uso personal (seguridad laboral, bomberos, policía, etc.) y con respecto a la construcción como aislante térmicos o cortafuegos, o incluso de uso alimentario (films antioxidantes de conservación). Así, las invenciones más recientes no han logrado conseguir superar los retos planteados de un mismo y único procedimiento de obtención de fibras para tantas aplicaciones, ni tampoco el problema de la tintura homogénea de dichas fibras, filamentos o sus hilaturas. Todo ello, por las características innatas de la configuración reticulada y su poca capacidad tintorial.

Solución técnica

En consecuencia, el empleo innovador de arcilla depurada en modo de nanopartículas minerales y su integración en el proceso de fabricación de fibras y filamentos de poliacrilato reticulado -procedente de poliacrilato nitrilo blanco o coloreado con pigmentos - aporta nuevas propiedades mecánicas y químicas a este polímero acrílico, al mismo tiempo que la procedencia pigmentada, no es de gran importancia ya que su tintura podrá ser uniforme y solida. Con este tratamiento se permite incorporar el proceso de tintura con colorantes ácidos premetalizados, obteniendo una tintura uniforme, lo que hasta el presente no se había logrado.

Efectos ventajosos

Sin lugar a dudas, la principal ventaja reside en su funcionalidad puesto que si bien las fibras de poliacrilato son básicamente poco combustibles, su tratamiento, su elaboración y su composición con nanopartículas de arcilla depurada aumenta su resistencia al fuego, reduce su área de carbonizado por incrementar el índice de oxígeno necesario para su combustión. Y ello, sin necesidad de añadir retardadores de llama (derivados fosfatados y compuestos halogenados), con su consiguiente ventaja económica y ecológica.

Asimismo, técnicamente, el producto resultante a base de arcilla depurada observa y cumple con las especificaciones de estándares y test de las normas ASTM e ISO relativas a propiedades térmicas y químicas de textiles.

Otra característica fundamental de la infiltración de las nanopartículas de arcilla depurada en el poliacrilato reticulado es que favorece la creación de un sustrato que garantiza las condiciones homogéneas y uniforme de los pigmentos y colorantes, sin necesidad de ligantes ni aditivos químicos, ni de tratamientos químicos complejos.

Todo ello contribuye a dotar de mejores resultados a las aplicaciones textiles donde se incorpora la invención: para todo tipo de textiles convencionales

(tintura y teñido homogéneo, mayor resistencia a la tracción o al frote; mayor o mejor elasticidad, elongación, resiliencia, dureza, y cohesión). Y en particular, para aplicaciones en textiles para la protección y resistencia frente al fuego mejorando su confort; para textiles absorbentes de humedad; textiles aislantes de altas temperaturas; textiles que minimizan humos o su toxicidad; y tejidos de protección de alimentos con propiedades antibacterianas e inhibidoras de oxígeno que aplazan su caducidad, que no se dan en los medios ya conocidos.

Modo de realizar la invención

Con referencia a la invención que se describe, se parte de una fibra acrílica como precursor, en cable o bien cortada en forma de floca, en crudo o teñida en masa con determinados pigmentos, obtenida por cualquier procedimiento utilizado por los distintos productores existentes en el mercado. Desarrollándose y procediendo a las siguientes fases sucesivas del proceso industrial:

1°). *Reticulación de la fibra*: Se aplica una solución de hidrato de hidracina o bien de sulfato de Hidroxilamina en función de rangos de concentración valorada de entre 5-20%, siendo preferente la formulación 7-14%, a una temperatura comprendida entre 70-150°C, siendo preferente la graduación 80-120°C para el supuesto de empleo de hidrato de hidracina. Mientras que empleando la solución de sulfato de Hidroxilamina, ha de añadirse un 2% de concentración de hidrógeno fosfato con tiempo y temperaturas de trabajo de 2 horas a temperatura de 100°C.

2°). *Hidrólisis*: Se efectúa una hidrólisis con solución de sosa caustica (Hidróxido de Sodio) en concentración valorada entre 1-8%, siendo preferente 3-6%.

3°). *Adición de nanopartículas*: Posteriormente a la etapa de hidrólisis, y antes de la neutralización, se produce el suministro de una emulsión purificada de arcillas a base de nanopartículas de filosilicatos tipo montmorillonita $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ por medio de un baño acuoso, de entre 2-10% de concentración valorada, siendo preferente el rango 4-6%. En esta fase el polímero se encuentra en posición receptiva y adecuada para la captación de las nanopartículas, potenciando el refuerzo del polímero.

4°). *Neutralización*: Se realiza el tratamiento con una solución valorada de ácido sulfúrico, o clorhídrico, o nítrico, u otros ácidos de similares características, a razón de una concentración valorada de entre 3-8% y durante 40-90 minutos, preferiblemente entre 50-70 minutos a temperaturas de entre 40-80°C para obtener un pH de la fibra de valores entre 4 y 7,

preferentemente 4 si se destina a tintura, y 6 si no es necesaria una tintura convencional.

5°). *Tintura*: Opcionalmente, si se requieren productos tintados en cualquier color, se procedería a un tratamiento de autoclave con colorantes solubles ácidos con ayuda de un igualador y a una temperatura de 105°C y valores de pH entre 3-5 dependiendo de la intensidad del color.

6°). *Complexión*: En función de usos y destino, y de tipo de tejido, pueden ser necesarios la adición de sales metálicas (zinc, hierro, cobre, níquel, etc ..) de diversa naturaleza (sulfato, acetato, borato, sal, etc...) a través de un tratamiento de autoclave a 100°C entre 30-90 minutos, preferentemente, 45-70 y en concentraciones valoradas entre 1-8%, preferentemente 2-5%.

7°). *Secado*: Finalmente, se realiza la deshidratación de la fibra o filamento mediante un secado en aire caliente, Y, se embala para su almacenaje, expedición y transporte.

El producto resultante se oferta al mercado, bien en crudo, especialmente para rellenos, o bien en color, apto para las distintas técnicas de hilatura y tejeduría, y otras, con unas características adecuadas a los usos finales, que son destinados a la comercialización a distintos sectores y mercados.

A modo de enunciativo y no limitativo, ha sido ensayado una muestra-tipo de composición y procedimientos con resultados óptimos, con los siguientes parámetros:

En fase 1: Todos ellos partiendo de una reticulación realizada con hidrato de hidracina solución al 10% en autoclave a una temperatura de 105°C durante 5 horas.

En fase 2: Hidrólisis en una solución de 6% de sosa caustica a 90°C durante 90 minutos con adición de nanopartículas de arcilla de montmorillonita, u otras, al 2%, el resultado es de una mayor resistencia mecánica y una elasticidad inferior a la atendida sin la presencia de las nanopartículas.

En fase 3: Adición de arcillas-polímero-silicatos de estructura en lamás así se obtienen unas fibras con mayor cohesión y estructura fibrilar más resistente a los agentes químicos y también una fibra capaz de ofrecer una resistencia pasiva a la agresión del oxígeno sobre los alimentos si se emplea en su embalaje.

Las nanopartículas empleadas en este ensayo fueron extraídas de la arcilla rica en minerales como magnesio, silicato, hierro y también de derivados de las hidrotalcitas. Consideramos la adición de cada una de ellas para obtener resultados diferentes acomodados a la utilización final del producto o fibra.

REIVINDICACIONES

1. Composición de fibras de poliacrilato reticulado con nanopartículas minerales de arcilla depurada para fibras acrílicas en cable, o bien cortada en forma de floca, en crudo o teñida en masa con determinados pigmentos con tintado homogéneo **caracterizado** porque comprende una emulsión purificada de arcillas a base de nanopartículas de filosilicatos de montmorillonita $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ por medio de un baño acuoso, de una concentración valorada entre 2-10%.

2. Procedimiento de obtención de fibras de poliacrilato reticulado con nanopartículas minerales de arcilla depurada para fibras acrílicas en cable, o bien cortada en forma de floca, en crudo o teñida en masa con determinados pigmentos con tintado homogéneo **caracterizado** porque comprende las fases sucesivas: 1°). Reticulación de la fibra: Se aplica una solución de hidrato de hidracina en función de rangos de concentración valorada de entre 5-20%, a una temperatura comprendida entre 70 -150°C; 2°). Hidrólisis: Se efectúa una hidrólisis con solución de sosa cáustica (Hidróxido de Sodio) con una concentración valorada entre 1-8%; 3°). Adición de nanopartículas: Se suministra una emulsión purificada de arcillas a base de nanopartículas de filosilicatos de montmorillonita $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ por medio de un baño acuoso, de una concentración valorada entre 2-10%; 4°). Neutralización: Se realiza un tratamiento de una solución valorada de ácido sulfúrico,

o clorhídrico, o nítrico, u otros ácidos de similares características a razón de una concentración valorada entre 3-8% y durante 40-90 minutos, para obtener un pH de la fibra de valores entre 4 y 7, preferentemente 4 si se destina a tintura, y 6 si no es necesaria una tintura convencional; 5°). Tintura: Opcionalmente, si se requieren productos tintados en cualquier color, se emplea un tratamiento de autoclave con colorantes solubles ácidos con ayuda de un igualador y a temperatura de 105°C y valores de pH entre 3-5 dependiendo de la intensidad del color; 6°). Complejión: En función de usos y destino, y de tipo de tejido, pueden ser necesarios la adición de sales metálicas de diversa naturaleza a través de un tratamiento de autoclave a 100°C entre 30-90 minutos, en concentraciones valoradas entre 1-8%, preferentemente 2-5%, y 7°). Secado: Finalmente, se realiza la deshidratación de la fibra o filamento mediante un secado en aire caliente. Y, se embala para su almacenaje, expedición y transporte.

3. Procedimiento de obtención de fibras de poliacrilato reticulado con nanopartículas minerales de arcilla depurada para fibras acrílicas en cable, o bien cortada en forma de floca, en crudo o teñida en masa con determinados pigmentos para su tintado homogéneo conforme a la Reivindicación 2 **caracterizado** porque en la fase de Reticulación de la fibra puede sustituirse el hidrato de hidracina empleando una solución de sulfato de Hidroxilamina, por lo que ha de añadirse una concentración valorada de un 2% de hidrógeno fosfato con tiempo y temperaturas de trabajo de 2 horas a temperatura de 100°C.

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201030311

②② Fecha de presentación de la solicitud: 03.03.2010

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C08L33/20** (2006.01)
C08K3/34 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	MIKOLAJCZYK, T. et al. "Influence of the Type of Montmorillonite and the Conditions of Fibre Formation from a Polyacrylonitrile Nanocomposite on the Fibre Properties". <i>Fibres & Textiles in Eastern Europe</i> 2007, volumen 15, número 3, páginas 25-31. Ver página 26.	1-3
A	JANOWSKA, G. et al. "Effect of the type of nanoaddition on the thermal properties of polyacrylonitrile fibres". <i>Journal of Thermal Analysis and Calorimetry</i> , 2007, volumen 89, número 2, páginas 613-618. Ver página 614.	1-3
A	HORROCKS, A.R. et al. "Synergistic Flame Retardant Copolymeric Polyacrylonitrile Fibres Containing Dispersed Phyllosilicate Clays and Ammonium Polyphosphate" En <i>Fire Retardancy of Polymers: New Strategies and Mechanisms. Meeting on Fire Retardant Polymers (FRPM'07)</i> , 11th, Bolton, United Kingdom, Julio 4-6, Meeting 2007, Fecha publicación 2009, capítulo 20, páginas 307-330. Editores: Hull, T.Richard; Kandola, Baljinder. Editorial: Royal Society of Chemistry. Cambridge, UK. ISBN: 978-0-85404-149-7. Ver introducción.	1-3
A	QIAO, HUI et al. "Influences of Organic-modified Fe-montmorillonite on Structure, Morphology and Properties of Polyacrylonitrile Nanocomposite Fibers". <i>Fibers and Polymers</i> 2009, volumen 10, número 6, páginas 750-755. Ver experimental: Fabrication of Electrospun Nanocomposite Fibers.	1-3

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
31.08.2011

Examinador
M. Bautista Sanz

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C08L, C08K, C09K, D01F

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 31.08.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-3	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-3	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	MIKOLAJCZYK, T. et al. Fibres & Textiles in Eastern Europe, volumen 15, número 3, páginas. 25-31.	2007
D02	JANOWSKA, G. et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, volumen 89, número 2, páginas 613-618.	2007
D03	HORROCKS, A.R. et al. Fire Retardancy of Polymers: New Strategies and Mechanisms, capítulo 20, páginas 307-330. Editores: Hull, T.Richard; Kandola, Baljinder. Editorial: Royal Society of Chemistry.Cambridge, UK. ISBN: 978-0-85404-149-7.	2009
D04	QIAO, HUI et al. Fibers and Polymers 2009, volumen 10, número 6, páginas 750-755.	2009

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es una composición de fibras de poliacrilato reticulado con nanopartículas de filosilicatos de montmorillonita en emulsión acuosa así como su procedimiento de obtención.

Los documentos D01 y D02 divulgan composiciones precursoras de fibras de poliacrilonitrilo a las que se le añade montmorillonita nanométrica antes de su hilatura en forma de fibras (Ver D01: página 26; D02: página 614).

El documento D03 recoge un estudio sobre efecto de introducir nanoarcillas (montmorillonita (Cloisite)) bien en soluciones de copolímeros de poliacrilonitrilo o bien en soluciones de monómeros precursoras del polímero y su posterior extrusión en fibras con el fin de determinar la inflamabilidad de las mismas (Ver introducción).

El documento D04 divulga la preparación de fibras nanocomposite de poliacrilonitrilo con montmorillonita-Fe modificada con bromuro de cetiltrimetilamonio usando dimetilformamida como disolvente (Ver experimental: Fabrication of Electrospun Nanocomposite Fibers).

Los documentos citados D01 a D04 divulgan, por lo tanto, la incorporación de nanopartículas de montmorillonita a soluciones precursoras (poliméricas o no) de las fibras de poliacrilato.

Sin embargo, ninguno de los documentos citados, tomado solo o en combinación con los otros, revela ni contiene sugerencia alguna que dirija al experto en la materia a una composición que tenga como punto de partida la fibra de poliacrilato ya formada ni el procedimiento de obtención de dicha composición.

Por lo tanto, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1 a 3 cumple los requisitos de novedad y actividad inventiva, según lo establecido en los Artículos 6.1 y 8.1. de la ley 11/1986 de patentes.