



les.

Detenidos experimentos efectuados con este objeto han demostrado que, según el presente procedimiento, las disoluciones de xantato de O-oxialquilcelulosa pueden convertirse fácilmente en materiales artificiales dando a sus disoluciones la forma de un material artificial, por ejemplo, hilos y coagulando la disolución así conformada por medio de un agente precipitante adecuado.

Los materiales artificiales producidos según el presente invento, poseen una tenacidad satisfactoria y en algunos casos excelente en estado seco y humedo y una flexibilidad, extensibilidad y elasticidad suficientes para todo fin practico.

Este resultado del presente invento es sorprendente, considerando que debe suponerse que al poner en contacto una disolución conformada de un xantato de O-oxialquilcelulosa, por ejemplo, una corriente a modo de hilos, con un agente precipitante, por ejemplo un ácido, el derivado oxialquílico de celulosa, al que, se ha unido el grupo OSS, en su xantato, se regenera. Con otras palabras, aunque los materiales artificiales del presente invento se compongan probablemente ó contengan los mismos eteres oxialquílicos de celulosa que son los constituyentes basicos de los materiales artificiales hechos hasta ahora de los eteres oxialquílicos de celulosa, atendiendo a sus propiedades, los primeros materiales artificiales son superiores a los ultimos. Parece sin embargo, que los productos finales del presente proceso, en particular si se emplean acidos minerales concentrados, como agentes precipitantes en algunos casos, aventajan tambien a los materiales artificiales preparados de la viscosa en las mismas condiciones de trabajo.

Como antes se ha dicho, el presente procedimiento consiste en dar a una disolucion de un xantato de un derivado oxialquílico de celulosa o de un producto afin de conversion de celulosa, la forma de un material artificial y ponerlo en contacto con un agente coagulante. Los xantatos de los eteres oxialquílicos de celulosa pueden prepararse, según el proceso descrito en mi solicitud de patente nº



OXALXAN * ó según otro proceso o método. Los mismos se combinan bien
11 con los derivados oxialquílicos de celulosa que se ha intentado con -
vertir en sus xantatos; pueden producirse según el proceso descrito
en mi patente británica núm. 231,807, ó en mi solicitud de patente n°
" OXALXAN " o según otro proceso o método; pero con todo,
según nuestros presentes conocimientos parece no hacer al caso para
12 el presente proceso el que los derivados oxialquílicos de celulosa sean
solubles o insolubles en disolución de alcali caustico.

Los xantatos de O-oxialquílcelulosa pueden trabajarse en mate -
riales artificiales, por ejemplo, hilos, solos o en union con otros
coloides, como por ejemplo, xantato de celulosa mezclando una disolu -
13 cion de un xantato de O-oxialquílcelulosa con viscosa y disolviendo
xantato de celulosa (alcali de celulosa sulfurado) en una disolucion
de un xantato de O-oxialquílcelulosa o disolviendo un xantato de Ooxial -
quílcelulosa en viscosa, o efectuando el presente proceso de manera
que se permita al bisulfuro de carbono actuar en presencia de alcali
14 caustico sobre una mezcla de un derivado oxialquílico de celulosa y
celulosa, por ejemplo, tratando el alcali de celulosa con una halohi -
drina, en tales condiciones que solamente parte de la celulosa alca -
lina se convierte en eter oxialquílico de celulosa, y después, actuan -
do con bisulfuro de carbono, convertir la masa de reaccion en una mez -
15 cla de un xantato de O-oxialquílcelulosa con xantato de celulosa. Co -
mo otras mezclas para las disoluciones de los xantatos de O-oxialquíl -
celulosa, se mencionan como vía de ejemplo, hidratos alcalinos solu -
bles de la celulosa o proteínas, gelatinas o similares.

A las disoluciones de xantatos de O-oxialquílcelulosa pueden añá -
16 dirse cualesquiera agentes de reblandecimiento como por ejemplo glice -
rina, glicol o un azucar, como por ejemplo glucosa o un jabon o acei -
te de rojo turco, o un aceite secante o no secante, o agentes para
elasticidad, como por ejemplo, un derivado halogenado de un alcohol
di o polivalente, en particular una halohidrina por ejemplo una di -
17 clorhidrina o monoclorhidrina o clorhidrina de etileno.

En el presente proceso pueden emplearse cualesquiera agentes pre-



pitantes o coagulantes físicos o químicos (por ejemplo, calor o va-
por) o una mezcla de agentes precipitantes o mezcla de agentes preci-
pitantes con otras sustancias inorgánicas u orgánicas conocidas en
18 la industria de la viscosa. Se han obtenido excelentes resultados en
particular con relación a la resistencia a la tensión cuando el mate-
rial recientemente coagulado se expone a la acción de un agente plas-
tificante. Este fin puede conseguirse o bien usando como baño de pre-
cipitación un líquido que posea un efecto coagulante sobre las diso-
19 luciones conformadas de xantato de O-oxialquilcelulosa y un efecto
plastificante sobre la disolución coagulada, por ejemplo un baño que
no contenga menos de un 35 % de monohidrato de ácido sulfúrico o una
cantidad equivalente de otro ácido mineral o una cantidad adecuada
de un halógeno de cinz (solo o mezclado con un ácido) o empleando
20 como baño de precipitación un líquido que solo tenga un efecto coa-
gulante sobre las disoluciones conformadas de xantatos de O-oxial-
quilcelulosa (por ejemplo, cualquier baño coagulante pero no plasti-
ficante conocido en la industria de la viscosa) y haciendo actuar
subsiguientemente sobre el material artificial recién coagulado un
21 baño que tenga sobre él un efecto plastificante, por ejemplo un lí-
quido que posea un gran contenido de ácido mineral, concentrado en
particular que posea un contenido en ácido sulfúrico de por lo menos
35 % de monohidrato.

Los métodos para convertir las disoluciones de xantatos de C -
22 oxialquilcelulosa en forma de materiales artificiales, por ejemplo
hilos, para coagular, lavar y terminar la desulfuración, blanqueo,
etc., son ya conocidos en la industria de la viscosa en general y
en la de la seda artificial en particular y los métodos especiales
de producir materiales artificiales, por ejemplo, hilos por medio de
23 agentes coagulantes que tienen también un efecto plastificante so-
bre los materiales artificiales recién coagulados se conocen en la
industria con el nombre de " Seda de Lilienfeld " producida por los
procesos llamados de Lilienfeld, y por tanto parece superfluo dete-
nerse en las particularidades de estos procesos.



24 Si se quiere, la extensibilidad del material artificial, en particular de los hilos, producidos según el presente proceso, puede aumentarse aun más tratándolo con agentes de contracción adecuados, esto es, con tales agentes contractores que no produzcan un efecto disolvente en el hilo, por ejemplo con alguno de los agentes mencionados en la memoria núm. 103,104 (Tatonos) y 110,189 (Dilato), 113.558 (Hymitos) y en mi solicitud de patente británica n° 19141/28 (Hymitos II).

26 Es imposible indicar todas las condiciones ventajosas en cada caso particular y es de comprender que los experimentos preliminares no pueden suprimirse para saber cuales son las condiciones necesarias para trabajar con éxito cuando se utiliza una celulosa particular, una forma particular de xantato de O-oxialquilcelulosa y detalles particulares del hilado.

27 Los siguientes ejemplos de operación sirven como ilustración práctica del invento, que, sin embargo, no se limita en modo alguno a los ejemplos; las partes son en peso. -

Ejemplo, 1°. - El xantato crudo de O-oxialquilcelulosa obtenido en los ejemplos 1, 6, ó 7 (los dos últimos referidos a 100 partes de α -monoclorihidrina o clorohidrina de etileno) o 9, 12 ó 17 de mi memoria correspondiente n° "OXALXAN" se disuelve en tal cantidad de agua y sosa caústica que da por resultado una disolución que contenga próximamente de 6,5 á 7 % de xantato de O-oxialquilcelulosa y 8 % de NaOH. La disolución se filtra ahora tres veces a través de algodón y después de haber llegado a una madurez total de 96 á 100 horas, (en el caso de los ejemplos 1, 6, 7, 9 ó 12) y 48 (horas)-en el caso de los ejemplos 17. - La disolución se hila como sigue:

30 (a) La disolución hilada se prensa a una velocidad de 3.3 cm, por minuto a través de una boquilla de platino (que tenga 45 agujeros de 0.1 mm, de diámetro) en un baño que contenga 65 á 73 % de H_2SO_4 , y que tenga una temperatura de 16° C. y siendo la longitud de inmersión de los hilos en el ácido sulfúrico de unos 20 cm, des -



pues se hace pasar los hilos por el aire en 120 cm, y se devanan en un carrete giratorio con tal rapidez que produzca una velocidad de hilatura de unos 18 m. por minuto. En el paso por el aire se disponen tres cilindros de cristal angularmente entre si, sobre los cuales corre el hilo, aplicando asi una tirantez o tension adicional a los hilos. La parte inferior del carrete gira en el agua de manera que se elimine el acido sulfurico o se diluya considerablemente tan pronto como el hilo llegue al carrete. Despues los hilos se lavan, purifican, tuercen y terminan del modo usual.

El hilo obtenido de este modo, se compone de filamentos individuales, de proximamente 2 dineros cada uno.

(b) El modo de operar es el mismo que en el ejemplo (a), pero con la diferencia de que los baños de hilatura contienen 55 á 60 % de H_2SO_4 .

(c) el mismo metodo que en (a) ó (b) pero con la variación de que la temperatura del baño de hilatura es de 0° C.

(d) El mismo modo de operar que en (a) ó (c), pero con la diferencia de que solamente 1,6 cm de la disolucion de hilatura se descargan por minuto, de que las boquillas tienen 100 perforaciones de 0,08 mm, de diametro y que el baño de hilatura contiene 61 á 70 % de H_2SO_4 .

El titulo de los hilos individuales es proximamente 0.6 á 0.7, dineros.

(e) el mismo metodo de operar que en el ejemplo (d), pero con la diferencia de que el baño de hilatura contiene 55 % de H_2SO_4 .

(f) el mismo modo de operar que en (a) ó (b), ó (c), pero con la diferencia que se descargan por minuto 3 cm, de la disolución de hilatura y que la velocidad de hilatura es 30 m, por minuto.

El titulo de cada filamento es proximamente de 0.6 á 0.9 dineros.

(g) el mismo modo de operar que en (a) ó (c), pero con la diferencia de que se descargan por minuto 6.6 cm, de la disolución de hilatura, de que las boquillas tienen 100 perforaciones de 0.08 mm, de diametro, que la velocidad de hilatura es 40 m, por minuto y que



el baño de precipitación contiene 64 % de H_2SO_4 .

El título de los hilos individuales es aproximadamente 1.2 á 1.4 dineros.

38 (h) el modo mismo de operar que en (g), pero con la diferencia de que el baño de hilatura contiene 60 % de H_2SO_4 .

(i) el mismo método de operar que en (a), pero con la diferencia de que se descargan por minuto 3 cm. de la disolución de hilatura, que las boquillas tienen 24 perforaciones de 0.1 mm. de diámetro, que el baño de precipitación contiene 61 á 65 % de H_2SO_4 , y posee una temperatura de $0^\circ C$, y que la longitud de inmersión del hilo en el baño de precipitación es 80 cm.

El título individual de los hilos es aproximadamente de 4.5 á 5 dineros.

40 (k) el mismo modo de operar que en (i) pero con la diferencia de que el baño de hilatura contiene 55 % de H_2SO_4 .

(l) el mismo modo de operar que en (g), ó (h), pero con la diferencia de que la disolución de hilatura se carga a una velocidad de 14 cm. por minuto, que la velocidad de hilatura es de aproximadamente 100 á 120 m. por minuto y que el hilo no se somete a estiraje adicional.

El título de la seda es aproximadamente 0.9 á 1. dineros por filamento individual.

Ejemplo, 2º. - El xantato crudo de O-oxialquilcelulosa obtenido en el ejemplo 2, ó 10 ú 11, de mi memoria de patente nº

42 " OXALXAN ", se disuelve en una tal cantidad de agua y sosa cáustica que produzca una disolución que contenga unos 6.5 á 7 % de xantato de O-oxialquilcelulosa y 8 % de NaOH. La disolución se filtra después, tres veces a través de algodón y después que ha alcanzado una madurez total de 96 á 100 horas, la disolución se hila como en el ejemplo precedente.

43 Las concentraciones de los baños de precipitación son las siguientes:

En el método de hilatura (a) y (c): 55 á 64 % de H_2SO_4 .



- En el metodo de hilatura (b) : 50 % de H₂SO₄
- 44 " " " " " (e) : 50 % de "
- " " " " " (f) : 58 á 60 % de H₂SO₄
- " " " " " (g) : 55 á 64 % de "
- " " " " " (l) : 55 á 64 % " "

Ejemplo, 3°. - El xantato crudo O-oxialquilcelulosa obtenido en el ejemplo 20, de mi memoria de patente n°

45 " OXALXAN " se disuelve en tal cantidad de agua y sosa caustica que de por resultado una disolucion que contenga aproximadamente 6.5 á 7 % del xantato de O-oxialquilcelulosa y 8 % de NaOH. La disolución se filtra entonces 3. veces a traves de algodón y despues que ha alcanzado una madurez total de 96 a 100 horas se hila como en el ejemplo anterior.

46

Las concentraciones de los baños de precipitacion son las siguientes:

- En el metodo de hilatura (a) y (c) : 60 á 62 % de H₂SO₄
- 47 " " " " " (b) : 55 % de H₂SO₄
- " " " " " (d) : 58 á 61 % de H₂SO₄
- " " " " " (e) : 55 % de H₂SO₄
- " " " " " (f) : 58 á 61 % de H₂SO₄
- " " " " " (g) : 58 á 62 % de "
- 48 " " " " " (l) : 50 á 55 % " "

Ejemplo, 4°. - El xantato crudo de O-oxialquilcelulosa obtenido en los ejemplos 18 ó 19 ó 21, de mi memoria de patente n°

" OXALXAN ", se disuelve en tal cantidad de agua y sosa caustica que produzca una disolucion que contenga unos 6.5 a 7 % del xantato de O-oxialquilcelulosa y 8 % de NaOH. La disolución se filtra despues 3 veces a traves de algodón y despues que ha alcanzado una madurez total de 48 horas se hila como en los ejemplos precedentes.

49

Las concentraciones de los baños de precipitacion son las siguientes:

50



En el metodo de hilatura (a) y (c) : 45 á 58 % de H_2SO_4 .

"x" " " " (b) : 40 % de H_2SO_4 .

" " " " (d) : 50 á 54 % de H_2SO_4

" " " " (e) : 45 % de H_2SO_4

51 " " " " (f) : 50 á 54 % de H_2SO_4

" " " " (g) : 43 á 47 % " "

" " " " (l) : 40 á 46 % " "

Ejemplo, 5°. - El proceso se efectua como en cualquiera de los ejemplos precedentes, pero con la diferencia de que el xantato respectivo de O-oxialquilcelulosa se disuelve en tal cantidad de agua y sosa caustica que la disolucion contenga 7 % de xantato de O-oxialquilcelulosa y 5 % de NaOH.

52 Ejemplo, 6°. - El proceso se efectua como en cualquiera de los ejemplos precedentes, pero con la diferencia de que un baño que contenga en 1000 cm³, 160 gramos de H_2SO_4 y 320 gramos de Na_2SO_4 , se usa como baño coagulante a unos 45° C.

53 Ejemplo, 7°. - El proceso se efectua como en cualquiera de los ejemplos precedentes, pero con la diferencia de que antes de entrar en el baño de precipitacion la corriente a modo de hilos se conduce por uno de los siguientes baños:

1) una disolucion de sulfato de amonio de 25 á 30 % de condensacion.

54 2) un baño compuesto de 500 partes de bisulfato sodico, 76 partes de acido sulfurico de 66 ° Bé, y 587, partes de agua cuyo baño puede mantenerse a la temperatura del local o a una temperatura elevada, por ejemplo 500 ° C, ó

55 3) un baño compuesto de 982 partes de agua, 180 partes de sulfato sodico, 60 partes de sulfato amonico, 15 partes de sulfato de zinc, 135 partes de glucosa, 128 partes de acido sulfurico de 66 ° Bé.

56 Ejemplo, 8°. - El proceso se efectua como en cualquiera de los ejemplos precedentes, pero con la diferencia de que el xan -



57 tato de O-oxialquilcelulosa se disuelve en tal cantidad de agua y al -
cali caustico que de por resultado una disolucion que contenga unos
3 % de xantato de O-oxialquilcelulosa y 5 % de NaOH.

Para llevar a la practica este ejemplo se recomienda partir de
una celulosa de gran viscosidad (determinada por los metodos usuales).

58 Ejemplo, 9°. - El proceso se efectua como en el ejemplo
8, pero con la excepcion de que se utiliza como baño de hilatura un
acido sulfurico de 10 % de concentracion; la temperatura del baño de
hilatura debe ser 16° ó 4° C.

Ejemplo, 10°. - El proceso se efectua como en los ejemplos
1 á 7, pero con la excepcion de que la celulosa alcalina se deja ma -
durar durante 48 horas a 15 ó 20° C.

59 En todos los ejemplos anteriores en los que se usan acidos con -
centrados la accion del acido puede interrumpirse tambien sometiendo
los hilos que salen del baño compuesto de o que contiene acidos con -
centrados a baja temperatura por ejemplo -5 á -15° C, antes de lavar -
se, lo que por ejemplo, puede hacerse recogiendo en una bobina hue -
60 ca que contenga un agente refrigerante, por ejemplo, acido carbonico
solido, o una mezcla de congelacion o hielo.

Los ejemplos de la fabricacion de fibras sueltas se deducen auto-
maticamente de los anteriores ejemplos.

61 Cuando los hilos se han lavado pueden calentarse o someterse a
elevadas temperaturas (por ejemplo 100-110° C/.) antes o despues del
proceso de secado.

Cualquier desulfuracion o blanqueado de los hilos se efectua del
modo conocido.

62 Los hilos pueden tambien desulfurarse por ejemplo, tratandolos
con una disolucion de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ de 10 % de concentracion durante 5
minutos o una hora, o con una disolucion de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ de 30 % de con-
centracion durante unos 5 á 10 minutos.

63 Ejemplo, 11°. - El modo de proceder es igual que en cual -
quiera de los ejemplos anteriores, pero con la diferencia de que a la
disolucion de hilatura se añaden, despues de la fase de disolucion



10 á 30 partes de α -diclorohidrina o α -monoclorohidrina o clorohidrina de etileno por 100 partes del xantato de O-oxialquilcelulosa contenido en ella.

64 Ejemplo, 12°. - Una disolución de hilatura, producida del modo descrito en uno de los ejemplos anteriores se introduce de la manera conocida en uno de los líquidos precipitantes mencionado en los ejemplos anteriores por una tolva o hendedura, y la banda de film coagulado después de haber pasado por este baño se lava de la manera conocida y se seca.

65 Ejemplo, 13°. - Un material de algodón se impregna, carga o cubre, una o varias veces en una máquina adecuada por ejemplo una máquina de llenado o de carga o en una máquina dispersora, con una disolución de hilatura producida del modo descrito en uno de los ejemplos anteriores a la que puede añadirse un material de relleno como por ejemplo talco o arcilla de gres o blanco de zinc (por ejemplo 100 a 200 % calculados por el peso del xantato de O-oxialquilcelulosa o un colorante o un pigmento como por ejemplo mica, o negro de lamparas y sin secarse si es necesario en estado de tensión se pasa por un baño que contenga la composición de uno de los líquidos coagulantes mencionados en los anteriores ejemplos. La tela revestida o recubierta se lava después y se seca.

66

67

Si la celulosa alcalina se haya de madurar o no antes de ponerse en contacto con la halohidrina no tiene nada que ver con este proceso ni con el origen de la celulosa (madera ó algodón). La característica mas importante con relacion a la necesidad de madurar es la viscosidad deseada de la disolución que se ha de convertir en material artificial en general e hilos artificiales en particular, y en union con estos, la viscosidad de la clase de celulosa en cuestion. Si se quiere dar a la disolución de hilatura una viscosidad definida (por ejemplo 2-4 comparada con la glicerina) entonces la celulosa alcalina producida de la clase de celulosa en cuestion se somete a un proceso de maduración, si, sin madurar esta clase de celulosa se obtiene una gran viscosidad. Sin embargo, si presenta desde el

68

69



70 principio el grado deseado de viscosidad, esto es, sin madurar, la
maduración es superflua. Pero como las viscosidades de las distintas
clases de celulosa en el comercio (deshilachados y pulpa de madera)
difieren mucho unas de otras, la cuestión de la maduración depende
en la mayoría de los casos por un lado de la viscosidad deseada de
la disolución destinada a la fabricación de material artificial, y
71 por otro lado de la viscosidad de la clase de celulosa que se emplee.

Sin restringir el presente invento a límites inferiores o superiores de tenacidades o extensibilidades puede decirse como vía de ejemplo que es posible producir según el presente procedimiento hilos artificiales que posean una tenacidad en seco que exceda a 2 g. y llegue o aun exceda de 5 g. por dinero, y que tiene una buena extensibilidad es decir aproximadamente 7 á 10, y en algunos casos 10 á 15 % y más.

72 En la memoria y en las notas, donde quiera que el contexto lo permite la expresión " celulosa " incluye los productos de conversión inmediata y los de oxidación de la celulosa como por ejemplo los hidratos de celulosa, hidrocélulosa y oxidocélulosa.

73 La expresión " derivado oxialquílico de celulosa " o " eter oxialquílico de celulosa " o " celulosa O-oxialquílica " usada en la memoria y en las notas incluye aquellos derivados de celulosa en los que por lo menos un átomo de hidrógeno hidroxilo, de un hidrato de celulosa, de una hidrocélulosa o de una oxicélulosa se reemplaza por un grupo oxialquílico o un hidroxialquílico y que puede obtenerse por ejemplo actuando sobre celulosa o un producto de conversión de esta, una halohidrina o un derivado de halogenado de un anhídrido o de un alcohol di- o polivalente, en particular una monoalohidrina en presencia de un alcali. Aunque según la práctica general el término " oxi " abarca también " hidroxí " para evitar confusiones se advierte que en la memoria y en las notas el término " oxi " se refiere también a " hidroxí ".



76 La expresion " halohidrina " usada en la patente y en las notas incluye donde quiera que el contexto lo permite, los compuestos que contengan un halogeno y un grupo hidroxilo que puede considerarse como derivado de un alcohol di - o polihidroxi por el cambio parcial de los grupos hidroxilo y cloro, bromo, o yodo (o de un alcohol mono- o polihidroxi por la sustitucion de uno o mas atomos de hidrogeno en el radical alcoholico) y los derivados (como por ejemplo esteres) o anhídridos internos (como epiclorhidrina) de tales halohidrinas o sustancias o mezclas de sustancias que puedan producir tales halohidrinas.

78 La expresion " acidos minerales concentrados " denota acido sulfurico de por lo menos 35 % de H_2SO_4 , con preferencia por lo menos 45 % de H_2SO_4 y cuando se refiere a los otros acidos minerales, di - soluciones de concentracion equivalente.

79 La expresion " acido sulfurico concentrado " o " acido sulfurico que contenga por lo menos proximately 35 % de monohidrato de acido sulfurico " se refiere a acido sulfurico que posea un contenido de 35 á 98 % de H_2SO_4 .

80 Los terminos " oxialquilo " o " hidroxialquilo " se comprende que incluyen los radicales halogenados o no halogenados de alcoholes di- ó polivalentes en union con uno o mas oxigenos o hidroxilos.

81 Por la expresion " materiales artificiales " utilizada en la patente y las notas se incluye; hilos artificiales y en particular seda artificial y fibra suelta; film, masas plasticas de cualquier clase, adhesivos y cementos; terminados y cubiertas de todas clases; carga, acabado y revestimiento de telas; engomados de estambre, recubrimiento de papel o similar; cuero artificial; papel transparente o tela, tela para libros, tela para dibujo y similares.

N O T A.
- - - - -

82 Descrito suficientemente el presente invento lo que se declara como de novedad e invencion propia, son las siguientes reivindicaciones: