



MEMORIA DESCRIPTIVA que forma parte integrante de la patente de invención que se solicita en España a favor del Sr. Dr. D. Leon Lilienfeld de Wien III, (Austria) por: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE DERIVADOS DE XANTATO ARTIFICIAL Y DE MATERIALES ARTIFICIALES DEL MISMO".

-----

Este invento consiste en la nueva idea de emplear como materias primas, para la preparación de materiales artificiales, los productos que pueden obtenerse poniendo en contacto el xantato de celulosa con

5 uno o más compuestos orgánicos di- o polivalentes apropiados (que pueden, o no, contener uno o más grupos hidroxílicos libres, que contengan, por lo menos, un átomo de azufre (o selenio o telurio) y a por lo menos un residuo ácido, por ejemplo, un átomo halógeno, por lo me-

10 nos.

Los experimentos sistematicos basados en esta idea, en los que se pusieron en contacto con la viscosa un número respetable de reactivos de los tipos antes mencionados (sin desde luego agotar el campo completo de todos los tipos posibles y a los productos

15 así obtenidos se les dió la forma de materiales artificiales, han probado que la idea no solo es explotable, sino que conduce a materiales artificiales de valor técnico.

20 Como antes se indica, este invento consiste:

(1) En poner en contacto de xantato de celulosa preferiblemente en la forma de su solución (viscosa) con uno o más compuestos orgánicos apropiados, di- o



25

polivalentes (que pueden o no, contener uno o más grupos hidroxílicos libres) que contengan por lo menos un átomo de azufre (o selenio o telurio) y por lo menos un residuo ácido, por ejemplo, un átomo halógeno por lo menos, y

(2) En transformar los productos así obtenidos en materiales artificiales, por ejemplo, hilos artificiales.

30

En otras palabras: Los reactivos con los cuales en este invento se pone en contacto el xantato de celulosa, son compuestos orgánicos di- o polivalentes (que pueden, o no, contener uno o más grupos hidroxílicos libres), en cuya molécula el azufre(o selenio o telurio) está unido, por lo menos, a un residuo alquílico y un radical alquílico por lo menos está unido a un átomo halógeno o a un átomo de oxígeno cuya segunda valencia está ligada a un radical ácido.

35

Estos reactivos pueden también definirse del modo siguiente:

40

Esteres, preferiblemente derivados halógenos de sulfuro- (selenio-, telurio-) homólogos (sulfhidratos, mercaptanes) (que pueden, o no, contener ~~una~~ grupos hidroxílicos libres) de alcoholes di- o polivalentes, o esterres, especialmente derivados halógenos de derivados de sulfuro- (selenio-, telurio) homólogos de alcoholes di- o polivalentes, tales como esterres, por ejemplo, derivados halógenos de sulfuros di- o polivalentes (que pueden, o no, contener uno o más grupos hidroxílicos libres) o mercaptales o mercaptales.

45

Dado que muchos de los reactivos en cuestión pueden prepararse tratando con sulfuros o sulfhidratos inorgánicos los esterres di- o polivalentes, especialmente los derivados halógenos, pueden definirse también como sulfuro-(selenio-, telurio-) derivados, tal como mercaptanes o sulfuros de esterres, especialmente derivados halógenos de alcoholes di- o polivalentes, cuyos sulfuro- (selenio o telurio) derivados pueden, o no, contener uno o más grupos hidroxílicos libres.

50

55

Además de azufre (selenio o telurio) o de un grupo que



50 contenga azufre, y además de radicales ácidos,\* por ejemplo uno o más átomos halógenos, los reactivos con que, en este invento se pone en contacto el xantato de celulosa, pueden contener uno o más átomos de nitrógeno o uno o más grupos que contengan nitrógeno.

65 Como ejemplos de reactivos adecuados para el objeto de este invento, pueden citarse los sulfur derivados de la glicerina o de sus homólogos, tales como mercaptanes o sulfuros de glicerina, o de sus homólogos, que contienen por lo me-  
70 nios un átomo halógeno y por lo menos un grupo hidroxílico, o en otras palabras, mercaptanes o sulfuros de gliceras o de sus homólogos, en los que un residuo alquílico por lo menos, está ligado a un átomo halógeno y en los que un grupo alquílico por lo menos, está unido a un grupo hidroxílico.

La aplicación de este invento es relativamente sencilla. La parte de este invento relacionada con la preparación de las materias primas consiste, en principio, en juntar el xantato  
75 de celulosa, preferiblemente en la forma de su solución (viscosa) con uno o más reactivos de los tipos antes mencionados o con uno o más derivados de uno o más reactivos de los tipos antes citados, con tal que estos derivados sean también de los tipos antes indicados, o, cuando sea factible,  
80 con sustancias o mezclas de sustancias que bien por reaccionar entre sí o con cuerpos contenidos en el xantato de celulosa o viscosa, puedan dar origen a la formación de uno o más reactivos de los tipos antes mencionados o de derivados de los mismos.

85 El reactivo o reactivos escogidos, pueden añadirse al xantato de celulosa durante el proceso de sulfhidratación; pero, si así se desea, después que parte del por lo menos del xantato de celulosa se haya formado ya, o después del proceso de sulfhidratación, pero antes de tener lugar la disolución  
90 del xantato de celulosa, o en otra cualquier fase subsiguiente, antes de la conversión del producto en material artificial]



por ejemplo, antes del hilado.

El xantato de celulosa (viscosa) a emplear en este invento, como material inicial para la fabricación de los productos a convertir en materiales artificiales, puede prepararse de acuerdo con cualquier método conocido en la industria de la viscosa partiendo de celulosa alcalina no madurada o de celulosa alcalina que se haya macerado durante un tiempo más corto (por ejemplo 12 a 36 horas) o más largo (por ejemplo 48 a 96 horas y más). La celulosa alcalina puede prepararse o bien impregnando la celulosa con un exceso de solución de álcali cáustico y eliminando el exceso de solución de álcali cáustico por prensado, centrifugado o por un medio análogo, o bien mezclando la celulosa con una cantidad tal de solución de álcali cáustico de concentración tal que, desde el principio, incorpore la celulosa una proporción de álcali cáustico no mayor de la que se desea en la fase de sulfhidratación y/o en la viscosa final (solución de xantato de celulosa). Si se ha incorporado a la celulosa la cantidad precisa de álcali cáustico deseada en la viscosa, la masa sulfhidratada puede disolverse en agua sola, mientras que si se ha introducido en la celulosa una proporción de álcali menor que la deseada en la viscosa, la masa sulfhidratada puede disolverse en una solución de álcali cáustico de concentración tal que, junto con el álcali cáustico y el agua contenidas en la masa sulfhidratada, produzca una viscosa que contenga el porcentaje esperado de celulosa y de álcali cáustico.

Entre otras, puede servir como norma de conducta en relación con la cuestión de si debe o no, dejarse madurar la celulosa alcalina antes de juntarse con el bisulfuro de carbono, la viscosidad deseada de la solución que hay que convertir a la forma de materiales artificiales en general y de hilos artificiales en particular, y, en relación con esto, la viscosidad de la clase de celulosa de que se trata. Si se desea dar a la solución una viscosidad determinada, entonces la



celulosa alcalina obtenida de la clase de celulosa con que se trabaja, se somete a un proceso de maduración, si, sin madurar, esta clase de celulosa produce una viscosidad mayor. No obstante, si desde el principio muestra que sin madurar es del grado de viscosidad deseado, la maduración es superflua. Dado que difieren mucho entre sí las viscosidades de las distantes clases de celulosa comercial (fibras y pulpa de madera), en la mayoría de los casos la cuestión de la maduración depende, por una parte, de la viscosidad deseada de la solución del producto destinada a la manufactura de materiales artificiales y, por otra parte, de la viscosidad de la clase de celulosa con que se trabaja.

El contacto de la viscosa con uno o más reactivos de los tipos antes citados, puede realizarse a la temperatura ambiente o a cualquier temperatura no muy diferente de aquella. Sin embargo, si se desea, la mezcla de la viscosa con uno o más reactivos de los tipos antes mencionados, puede también llevarse a cabo a temperatura elevada, por ejemplo, de 50 a 70° C.

Los reactivos de los tipos antes indicados pueden incorporarse a la viscosa en ausencia o en presencia de diluyentes adecuados, por ejemplo, acetona anhidra o acuosa o agua o materiales análogos.

Según la naturaleza del reactivo o reactivos escogidos de los tipos antes mencionados y la cantidad de reactivo o reactivos empleados para la cantidad de xantato de celulosa en tratamiento, puede variar entre límites relativamente amplios el tiempo entre la fase de contacto y la conversión en materiales artificiales, por ejemplo, entre el tiempo necesario para la filtración y 120 horas o más.

Como material con que se pone en contacto uno o más de los reactivos de los tipos antes citados, pueden usarse, en lugar del xantato de celulosa, (viscosa) o mezclado con él uno de los demás compuestos de celulosa que contienen uno o

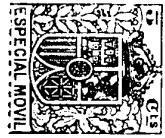


160 o más grupos CSS, por ejemplo una celulosa de ácido xanto-  
graso o un dixantato de celulosa o un ester celulósico de  
ácido xántico o un xantato de cualquier derivado de celulosa  
o de cualquier compuesto de celulosa, por ejemplo, un xan-  
tato preparado según la patente nº 123912. o la memoria  
165 nº 117402 o la memoria nº 122125 o la memoria 122124 o la pa-  
tente inglesa nº 357167.

Por consiguiente, en la memoria y en las reivindicacio-  
nes siempre que el sentido lo permita, la expresión "xantato  
de celulosa" o "viscosa" significa xantato de celulosa (vis-  
170 cosa) y todos los demás derivados de celulosa que contienen,  
por lo menos, un grupo CSS.

Se obtienen resultados técnicamente interesantes cuando  
los xantatos preparados de acuerdo con cualquiera de los in-  
ventos descritos en la patente nº 123912, o en las sollicitu-  
175 des nº 117402, o nº 122125, o nº 122124, en la memoria de la  
patente inglesa nº 357167 se ponen en contacto con uno o más  
reactivos típicos de este invento.

Si se desea pueden añadirse a las soluciones de los pro-  
ductos resultantes de poner en contacto la viscosa con uno o  
180 más reactivos de los tipos antes mencionados, o a la viscosa  
antes de la fase de contacto, una o más sustancias adecua-  
das, inorgánicas u orgánicas, corrientes en la industria de  
la seda artificial, por ejemplo, glicerina, o lucosa, o sul-  
fato sódico, o sulfito sódico, o bisulfito sódico, o sulfato  
185 amónico, o un aluminato alcalino, o una materia colorante  
azulada, o un agente oxilante (tal como un peróxido), o acei-  
te graso sulfonado, (por ejemplo aceite turco) o azufre fina-  
mente dividido, o una proteína o una sustancia protéica, o  
un fenol, o un naftol, o un aldehído, o una ketona. Estas  
190 sustancias pueden añadirse en cualquier fase de la fabrica-  
ción, esto es, bien al xantato de celulosa antes de su diso-  
lución, o a la viscosa o al producto resultante de poner en  
contacto la viscosa con uno o más reactivos de los tipos



antes citados.

195

La segunda parte del procedimiento, es decir, la producción de materiales artificiales por ejemplo hilos, o películas, o tiras artificiales y artículos análogos, se realiza de modo tal que uno de los productos obtenidos poniendo en contacto la viscosa con uno o más reactivos de los tipos antes citados se recoge en forma de un material artificial y luego se trata como tal para obtener la separación de sólidos del mismo. El procedimiento más sencillo y más ventajoso, es hacer que el producto de poner en contacto la viscosa con uno o más reactivos de los tipos antes mencionados entre, a través de agujeros de forma apropiada, en un baño de coagulación, por ejemplo, en cualquiera de los baños de coagulación corrientes en la industria de la viscosa o en la industria de preparación de materias artificiales, de cualquier otro derivado de celulosa soluble en alcali, compuestos de celulosa, o productos de conversión de la celulosa.

200

205

210

215

El baño puede tener solo un efecto coagulante sobre la solución proporcionada o bien un efecto coagulante sobre la solución proporcionada e y otro efecto de "plastificación" del material artificial durante su coagulación o después de ella.

220

225

Para la última modificación de la segunda parte de este invento, son baños coagulantes y "plastificantes" muy adecuados, los que no contienen menos de 20 a 40 por ciento y, preferiblemente, no menos del 45 por ciento de  $H_2SO_4$ , o una cantidad equivalente de otro ácido mineral. Pueden emplearse, sin embargo, otros agentes que ejercen el mismo efecto, por ejemplo, baños que consisten en, o que contienen, pura o mezclada con una o más sustancias orgánicas o inorgánicas diferentes, una gran proporción de uno o más cuerpos de los siguientes:



230

Esteres ácidos formados por un ácido inorgánico poli-  
básico y un alcohol monohídrico o polihídrico graso o aromá-  
tico (por ejemplo ácido metilsulfúrico o etilsulfúrico, o una  
mezcla de alcohol metílico, o etílico, o de uno de sus hidra-  
tos, con ácido sulfúrico concentrado) o

Acido glicerofosfórico o ácido glicerosulfúrico o una  
mezcla de glicerina con ácido sulfúrico concentrado, o

235

Acidos sulfónicos de hidrocarburos alifáticos o aromáti-  
cos (por ejemplo, ácido oxi-(hidroxi) metilsulfónico, o áci-  
do metionico o ácido metil- o etilsulfónico o un ácido sul-  
fónico de un aceite mineral o ácido benzol-sulfónico o áci-  
do fenol-sulfónico, puros o mezclados con ácido sulfúrico), o

240

Acidos carboxi-órgano-minerales (por ejemplo, ácido sul-  
fónico-di-acético o ácido sulfo-acético, puros o mezclados con  
ácido sulfúrico), o

Sulfo-ácidos Aromáticos que contengan nitrógeno, solos  
o mezclados con ácido sulfúrico.

245

Baños en los cuales se emplea ácido sulfúrico de con-  
centración menor de 55 por ciento, combinado con sales áci-  
das tales como bisulfatos, o por ejemplo, bisulfato amónico,  
ácido sulfúrico fuerte que contenga formaldehido o piridina  
o cualquier otra substancia orgánica, o

250

Soluciones de sales haloideas de zinc, solas o mezcladas  
con un ácido o con otra sal o con ambos, o

Cualquier otro agente de plastificación o equivalente  
por el ácido mineral fuerte.

255

El ácido sulfúrico fuerte a los demás ácidos minerales  
u otros agentes plastificadores antes mencionados pueden em-  
plearse solos o (en cuanto estén de acuerdo con las condicio-  
nes de trabajo) mezclados con una o varias substancias inor-  
gánicas, por ejemplo, con otro u otros varios ácidos minera-  
les, fuertes, tales como ácido clorhídrico, ácido nítrico, o  
ácido fosfórico o con una sal neutra o ácida tal como sulfa-



260 to sódico, o bisulfato sódico, o bisulfato amónico, sulfato amónico, sulfato magnésico, sulfato de zinc, bisulfito sódico, sulfito sódico, nitrito sódico o ácido bórico. A los agentes plastificantes (tales como ácido sulfúrico fuerte u otro ácido mineral o los demás agentes plastificantes antes mencionados) o a una mezcla de estos con otro  
265 ácido fuerte o con una o varias de las sustancias inorgánicas antes citadas, puede añadirse (en cuanto esté de acuerdo con las condiciones en que se emplean los ácidos minerales u otros agentes plastificadores) una cantidad  
270 adecuada de una o varias sustancias orgánicas tales como glicerina, o un azúcar, tal como glucosa, o un alcohol, o una sal de una base orgánica, por ejemplo, una sal de anilina, o piridina o una sal de piridina, o un aldehído, o un ácido orgánico, tal como ácido acético, o ácido fórmico,  
275 o ácido láctico o ácido oxálico.

Debe tenerse presente que en la modificación de este invento en que se emplean los baños coagulantes que tienen poco o ningún efecto pastificador sobre el material artificial recientemente coagulado, todos los baños adecuados conocidos en la industria de la viscosa y/o en la industria de la fabricación de materiales artificiales, especialmente hilos, de cualesquiera derivados solubles en alcali o de productos de conversión de la celulosa y de soluciones alcalinas de celulosa se considera que están incluidos en la expresión "baños coagulantes" o "agentes coagulantes" donde quiera que esta expresión se emplee para definir los baños que tienen poco o ningún efecto pastificador sobre el material recientemente coagulado. Por consiguiente no solo se tiene en cuenta en este procedimiento  
280 como baños coagulantes, el llamado baño Mueller o cualquier modificación del mismo y/o los baños indicados en los Ejemplos relativos, sino todos los baños conocidos en la in  
285  
290



dustria de la viscosa, independientemente de si contienen, o no, además de los componentes puramente coagulantes, tal como  
295 ácidos y/o sales ácidos o neutras, cualesquiera otra u otras  
substancia o substancias inorgánicas u orgánicas (líquidas, oleaginosas, cristalinas o coloidales.).

La modificación de este invento en la que se emplean medios plastificadores, puede realizarse de modo tal que, ante  
300 todo, la solución se haga entrar, a través de agujeros de forma apropiada, en un baño que tenga un efecto coagulante sobre la solución, pero poco o ninguno efecto plastificante sobre el material artificial recientemente coagulado, y luego el material artificial primeramente coagulado, se trata por un medio  
305 que ejerza un efecto plastificante, por ejemplo, un baño que tenga un gran contenido de ácido mineral fuerte, especialmente teniendo un contenido de, por lo menos, 20 a 40 por ciento de ácido sulfúrico monohidratado o cualquier otro baño plastificador, por ejemplo uno de los baños plastificantes antes ci-  
310 tados. Este último método de aplicar el procedimiento requiere sin embargo, dos baños seguidos. El segundo baño sirve para plastificar. El primer baño puede ser de tal naturaleza que la solución original, coagule en forma soluble en agua o insoluble en agua, por ejemplo, una solución de sulfato amónico o  
315 de sulfato sódico o ácido sulfúrico diluido; o un líquido que contenga sulfato amónico y ácido sulfúrico o uno de los varios baños corrientes en la industria de la seda artificial, tal como el baño Mueller, o los análogos. Después de haber recorrido una cierta distancia a través de este baño, el material artifi-  
320 cial se introduce en un segundo baño que tenga un efecto plastificador sobre el material artificial coagulado, por ejemplo, un baño compuesto de uno o varios ácidos minerales fuertes, o conteniendo uno o varios ácidos minerales fuertes, por ejemplo, no menos de 20 a 40 por ciento de  $H_2SO_4$  o una cantidad equivalente  
325 lente de otro ácido fuerte.

Independientemente de si la modificación plastificadora de la segunda fase de este procedimiento se realiza en uno o



en dos baños, la acción del agente plastificador en el baño, o fuera de él, no debe continuarse lo bastante para ocasionar un perjuicio serio al material coagulado o incluso la destrucción del mismo. Por consiguiente, en casos en que se empleen baños de coagulación y plastificación, o de plastificación tales que puedan deteriorar el material artificial coagulado, es importante interrumpir la acción sobre el material artificial, por ejemplo hilos, del agente plastificador en general y del ácido energético en particular, empezando el procedimiento del lavado en tiempo oportuno o empleando otros medios por ejemplo, exponiendo los materiales artificiales, por ejemplo los hilos a una temperatura baja. La regulación de la acción del agente plastificador en general y la del ácido energético en particular, se acondiciona, preferiblemente antes o cuando el material artificial o hilos llegan al dispositivo colector (carretes, devanaderas, centrífugas, o aparatos análogos). Solo cuando los materiales artificiales, especialmente los hilos, se recogen en capas muy delgadas, puede aplazarse por un corto tiempo la interrupción de la acción del agente plastificador, y particularmente del ácido mineral energético. Por razones prácticas, sin embargo, no es ventajoso recoger en capas delgadas.

Si se desea, los materiales artificiales, por ejemplo los hilos artificiales, pueden someterse a estirado adicional durante cualquier fase de su producción, por ejemplo entre la salida (o boquilla de hilatura) y el dispositivo colector tal como sometiénolos a una tensión mayor de la necesaria para la formación del material artificial o hilo y para conducirlo desde la salida al dispositivo colector. Este estirado puede realizarse por cualquiera de los métodos conocidos, bien en el baño coagulante o en el coagulante y plastificante o entre el baño de coagulación o de coagulación y plastificación y el dispositivo colector, o en ambos sitios. Por ejemplo, puede hacerse considerable la distancia entre el dispositivo colector y el



baño, o puede conducirse el material o hilo artificial por varillas, ganchos, rodillos o rodillos diferenciales que estén dispuestos en el baño de coagulación o en el baño de coagulación y plastificación o entre el baño de coagulación o el de coagulación y plastificación y el dispositivo colector o en el baño de coagulación o de coagulación y plastificación y entre el baño de coagulación o de coagulación y plastificación y el dispositivo colector. También puede realizarse el estirado, empleando una velocidad muy elevada de tensado o de hilado, por ejemplo 100 a 120 metros por minuto. Es generalmente recomendable una velocidad elevada de tensado o hilado cuando se desea trabajar con tensión adicional, pero durante la fabricación del material artificial o la filatura del hilo artificial no se aplican medidas especiales para tensar el material o el hilo artificiales.

Las demás condiciones de trabajo que deben observarse durante la segunda fase del procedimiento, esto es, la manufactura del material artificial, tales como la temperatura del baño de coagulación o de coagulación y plastificación, la longitud de inmersión del material artificial, por ejemplo hilo, en el baño de coagulación o de coagulación y plastificación, la velocidad de estirado o de hilado, la longitud de paso a través del aire del material artificial, por ejemplo hilo, entre el baño de coagulación o de coagulación y plastificación y el dispositivo colector, y, si se aplica tensión adicional, el grado de tensión adicional, pueden modificarse entre amplios límites.

La desulfuración y/o purificación de los materiales artificiales, fabricados de acuerdo con este invento, puede realizarse de cualquier modo conocido incluso por el método descrito en la patente inglesa nº 341899.

Después de haberlos lavado, los materiales artificiales, por ejemplo hilos, pueden tratarse por vapor o calentarse antes o-después de la operación de desecación.



395 Si se desea puede aumentarse todavía más la extensibi-  
lidad de los materiales artificiales, especialmente hilos, fa-  
bricados de acuerdo con el presente método, tratándolos con  
agentes de contracción, por ejemplo, de acuerdo con los méto-  
dos descritos en las patentes n° 103104, 110.189, 113.558,  
400 y en la patente inglesa n° 323732.

Es imposible indicar todas las condiciones para obte-  
ner éxitos en cada caso particular, y hay que tener presente  
que no pueden evitarse los ensayos preliminares para averigua  
cuales son las condiciones necesarias para el éxito cuando se  
405 emplea una celulosa especial, una forma determinada de celu-  
losa alcalina, un método particular de xantación, una forma  
determinada de viscosa un reactivo o mezcla de reactivos de  
los tipos antes indicados de naturaleza especial, proporci-  
nes en cantidades especiales, condiciones determinadas de tra-  
410 bajo, tales como temperatura, tiempo o detalles análogos en  
la fase de tratar la viscosa con el reactivo o reactivos y de-  
talles especiales de las operaciones relacionadas con la se-  
gunda fase de este invento, esto es, con la producción de los  
materiales artificiales, por ejemplo, la operación de hilado.

415 Los ejemplos siguientes servirán además como ilus-  
traciones prácticas de este invento que, sin embargo, no se  
limitan en modo alguno a los ejemplos citados o a las condi-  
ciones de trabajo que en ellos figuran, tales como proporcio-  
nes, temperaturas, tiempos de reacción, viscosidades emplea-  
420 das en la preparación de las materias iniciales, así como en  
la preparación de los materiales artificiales de las mismas  
o a la composición de los baños de hilado, etc.; las partes  
son en resp.

Ejemplo 1 (a) a (p)

425 En 2000 partes de solución de sosa cáustica concentra-  
da al 18 por ciento, y a la temperatura de 15° C. se introdu-  
cen, durante 3 horas, 100 partes de pulpa de madera o fibras



de algodón. Luego se prensa la celulosa alcalina hasta que pe-  
se de 300 a 400 partes y después se tritura, a la temperatura  
430 de 11 a 15° C., durante 2 1/2 a 3 horas, después de lo cual  
se añaden 60 partes de bisulfuro de carbono que se dejan ac-  
tuar durante unas 8 horas a una temperatura de 18 a 20° C.

La celulosa escogida sin madurar la celulosa alcalina da  
una viscosa que presenta el grado deseado de viscosidad, la adi-  
435 ción de bisulfuro de carbono se realiza inmediatamente a poco  
tiempo después de la trituración. Pero si la viscosidad de la  
viscosa que se obtiene de la celulosa escogida, sin madurar la  
celulosa alcalina, es mayor que la deseada, el bisulfuro de  
carbono se añade después de la celulosa alcalina triturada, ha  
440 madurado de modo conocido, durante un tiempo bastante largo  
para que produzca una viscosa de la viscosidad deseada.

Una vez terminada la reacción con el bisulfuro de car-  
bono, se expulsa (soplado) cualquier exceso de bisulfuro de  
carbono durante 10 a 15 minutos y el xantato así producido se  
445 disuelve en una cantidad tal de sosa cáustica, de concentra-  
ción adecuada, que produzca una viscosa que contenga aproxima-  
damente 6.5 por ciento de celulosa analíticamente determinada  
por precipitación y 8 por ciento de NaOH.

Tan pronto como la disolución es completa, se añaden a  
450 la viscosa, en pequeñas proporciones mientras se remueve bien  
y se agita en su interior, 50 partes del producto del Ejemplo  
nº 1 de la Solicitud nº 126.139, bruto (esto es, sencillamente  
separado de las aguas madres por decantación) o purificación  
(por ejemplo por extracción con tetracloruro de carbono o por  
455 disolución en alcohol y precipitación con tetracloruro de car-  
bono, o por destilación, en vacío, de los constituyentes vola-  
tiles hasta 92° C. a la presión de unos 15 a 18 m/m o por se-  
paración por destilación de los compuestos volátiles hasta 100°  
C. o separando por destilación los componentes volátiles hasta  
460 125 a 150° C. a una presión de 15 a 18 m/m.



Antes de hilarla, la solución así obtenida se deja en-  
vejecer durante unas 72 horas a una temperatura de 15 a 20°C.  
durante cuyo tiempo la solución se filtra tres o cuatro veces  
a través de algodón, llevándose a cabo la última filtración  
465 poco tiempo antes de empezar la operación de filatura.

La filatura se realiza como sigue:

(a) La solución a hilar se prensa a una velocidad de  
3 cm<sup>3</sup> por minuto a través de una boquilla de platino que tiene  
100 agujeros de 0.08 m/m de diámetro cada uno, obligándola a  
470 pasar a un baño que contenga 50 a 75 por ciento de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y una  
temperatura de 16° C.; la longitud de la inmersión del hilo  
en el ácido sulfúrico es de 20 a 80 cm. Luego se deja pasar  
el hilo, de 70 a 120 cm. a través del aire y se arrolla en una  
bobina que da tantas revoluciones por minuto como sea neces-  
475 rio para producir una velocidad de hilado de unos 30 metros  
por minuto. La parte inferior de la bobina gira en el agua, de  
modo que el ácido sulfúrico se diluye tan pronto como el hilo  
llega a la bobina. Luego, se limpian, tuercen y purifican los  
hilos, por ejemplo, de acuerdo con el método descrito en la  
480 patente inglesa n° 341.899 o por medio de piridina caliente o  
solución alcohólica o acuosa de fenol o algún cuerpo análogo,  
se lavan de nuevo, se blanquean, si se desea, y luego se ter-  
minan del modo corriente.

(b) El método se aplica como en (a) pero con la diferen-  
485 cia de que durante su paso entre el baño de filatura y la bo-  
bina, el hilo, por cualquier medio conocido se somete a ten-  
sión adicional.

(c) Igual método de trabajo que en (a) o (b) pero con la  
excepción de que la temperatura del baño es de 0°C.

490 (d) El procedimiento se aplica como en (a) o (b) pero con  
la excepción de que la temperatura del baño es de 30 a 40° C.

(e) Procedimiento de trabajo igual que en (a) o (b) o (c)  
o (d), pero con la diferencia de que se da salida a 6.2 cm<sup>3</sup> de  
la solución a hilar por minuto, que la velocidad de filatura  
495 es de 40 metros por minuto y que el baño de filatura contiene



de 54 a 58 por ciento de  $H_2SO_4$ .

500 (f) Método de trabajo igual que en (a) o (b) o (c) o (d), pero con la diferencia de que se da libertad a  $3.3 \text{ cm}^3$  de la solución a hilar por minuto, de que la boquilla de platino tiene 54 agujeros de 0.1 m/m de diámetro de que la velocidad de filatura es de 18 metros por minuto y de que la concentración del baño de hilado es de 58 a 62 por ciento de  $H_2SO_4$ .

505 (g) Modo de proceder igual que en (a) o (b) o (c) o (d), pero con la diferencia de que la boquilla de platino tiene 24 agujeros de 0.1 m/m de diámetro, de que la velocidad de filatura es de 18 metros por minuto y de que el baño de hilado contiene de 58 a 62 por ciento de  $H_2SO_4$ .

510 (h) El método se aplica como en (a) pero con la diferencia de que la solución a hilar sale a una velocidad de unos  $14 \text{ cm}^3$  por minuto y de que la velocidad de filatura es de 100 a 120 metros por minuto aproximadamente.

515 (i) Procedimiento de trabajo igual que en (a) a (h), pero con la diferencia de que el ácido sulfúrico está saturado desde el principio con sulfato sódico o sulfato magnésico, o bisulfato amónico.

(k) Método de trabajo igual que en (i), pero con la diferencia de que las concentraciones del ácido sulfúrico son algo más elevadas, por termino medio de unos 2 a 6 por ciento de  $H_2SO_4$ .

520 (l) Igual método de trabajo que en (a) a (h), pero con la diferencia de que el baño de coagulación contiene de 20 a 40 por ciento de  $H_2SO_4$ .

525 (m) Método de trabajo igual que en (l) pero con la excepción de que el baño de coagulación está saturado con sulfato sódico bisulfato sódico o bisulfato amónico.

(n) Método de trabajo igual que en (a) o (b) o (c) o (d) o (e) o (f) o (g) o (h), pero con la diferencia de que el baño de filatura contiene de 10 a 15 por ciento de ácido sulfúrico.

530 (o) Método de trabajo igual que en (a) o (b) o (c) o (d) o (e) o (f) o (g) o (h), pero con la diferencia de que el baño de filatura es una solución que contiene de 15 a 20 por ciento de  $H_2SO_4$  y 15 por ciento de sulfato sódico.



535 (p) Método de trabajo igual que en (a) o (b) o (c) o (d) - o (e) o (f) o (g) o (h), pero con la diferencia de que el baño de filatura es una solución que contiene de 8 a 12 por ciento de  $H_2SO_4$  y 28 por ciento de  $Na_2SO_4$  siendo la temperatura del baño de filatura o bien  $16^\circ$  o de 40 a  $45^\circ$  C.

Ejemplo 2 (a) a (p)

540 El procedimiento se aplica como en cualquiera de los Ejemplos 1 (a) a (p) pero con la diferencia de que en lugar de 50 partes del producto bruto o purificado del Ejemplo 1 de la Solicitud n<sup>o</sup> 126.139, se ponen en contacto con la ~~ve~~ viscosa, 40 partes.

545 Las concentraciones de los ácidos de filatura en los métodos (a) a (i) son algo mayores que en el Ejemplo 1 (a) a (i).

Ejemplo 3 (a) a (p)

550 Se procede igual que en cualquiera de los Ejemplos 1 (a) a (p) o 2 (a) a (p) pero con la excepción de que la solución a hilar se deja envejecer durante unas 48 o 96 horas.

Ejemplo 4 (a) a (p)

555 El procedimiento se aplica como en cualquiera de los Ejemplos 1 (a) a (p), pero con la diferencia de que en lugar de 50 partes del producto bruto o purificado del Ejemplo 1 de la Solicitud n<sup>o</sup> 126.139, se ponen en contacto con la viscosa 30 partes, y de que la solución de filatura así obtenida se deja envejecer durante 96 a 100 horas.

560 Las concentraciones de los ácidos de filatura en los métodos (a) a (i) son más elevadas (por ejemplo de 3 a 6 por ciento de  $H_2SO_4$ ) que en el Ejemplo 1 (a) a (i).

Ejemplo 5 (a) a (p)

El procedimiento se aplica como en cualquiera de los Ejemplos 3 (a) a (p), o 4 (a) a (p), pero con la diferencia

565 de que el xantato de celulosa se disuelve en una cantidad  
tal de solución de sosa cáustica de concentración apropiada  
para producir una viscosa que contenga aproximadamente 6.5  
por ciento de celulosa analíticamente determinada por preci-  
pitación y 5 por ciento de NaOH.



570 Ejemplo 6 (a) a (p)

La viscosa primitiva se prepara como en el Ejemplo 1 pe-  
ro con la diferencia de que como celulosa de partida se em-  
plean pulpa de madera o fibras de algodón, análogas a las de-  
más, tales que produzcan viscosa de muy elevada viscosidad y  
575 que para disolver el xantato se emplea una cantidad tal de  
sosa cáustica y agua que produzca una viscosa que contenga  
aproximadamente 3 por ciento de celulosa (determinable por  
análisis) y 5 por ciento de NaOH, siendo la viscosidad de  
la viscosa así preparada de 1 a 2 aproximadamente, compara-  
580 da con glicerina de 31° Bé (Peso específico 1.26).

Inmediatamente después de la disolución del xantato de  
celulosa, se ponen en contacto con la viscosa 50 partes del  
producto bruto o purificado del Ejempli 1 de la Solicitud  
n° 126.139 y la solución así obtenida se deja envejecer du-  
585 rante 72 a 96 horas a 15° C.

La solución a hilar se hilar como en los Ejemplos 1 (a)  
a (h), pero con la diferencia de que las cantidades de so-  
lución a hilar, a que se da salida por minuto y las concen-  
traciones de los baños de filatura son como sigue:

590 Métodos de filatura (a), (b), (c) y (d)

Cantidad de solución a hilar soltada por minuto: unos  
6.8 cm<sup>3</sup>

Concentración del baño de filatura: 55 a 65 por ciento  
de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

595 Método de filatura (e)

Cantidad de solución a hilar soltada por minuto: unos  
14.3 cm<sup>3</sup>

Concentración del baño de filatura: 57 a 67 por ciento  
de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

600

Método de filatura (f)

Cantidad de solución a hilar soltada por minuto: unos

7.6 cm<sup>3</sup>

Concentración del baño de filatura: 57 a 67 por ciento de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

605

Método de filatura (g)

Cantidad de solución a hilar soltada por minuto: unos

6.8 cm<sup>3</sup>

Concentración del baño de filatura 56 a 66 por ciento de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

610

Método de filatura (h)

Cantidad de solución a hilar soltada por minuto: unos

32 cm<sup>3</sup>

Concentración del baño de filatura: 57 a 67 por ciento de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

615

(i) Procedimiento de trabajo igual que en (a) a (h) pero con la diferencia de que el ácido sulfúrico está saturado con sulfato sódico o sulfato magnésico.

(k) Procedimiento de trabajo igual que en (i), pero con la diferencia de que las concentraciones del ácido sulfúrico son algo más elevadas, por termino medio unos 2 a 6 por ciento de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

620

(l) Igual procedimiento de trabajo que en (a) a (h), pero con la diferencia de que el baño de coagulación contiene 40 por ciento de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

625

(m) Método de trabajo igual que en (l), pero con la excepción de que el baño de coagulación está saturado con sulfato sódico o bisulfato sódico o bisulfato amónico.

(n) Método de trabajo igual que en (a) o (b) o (c) o (d) o (e) o (f) o (g) o (h), pero con la diferencia de que el baño de filatura contiene de 10 a 15 por ciento de ácido sulfúrico.

630

(o) Método de trabajo igual que en (a) o (b) o (c) o





o (d) o (e) o (f) o (g) o (h), pero con la diferencia de que el baño de filatura es una solución que contiene 15 por ciento de  $H_2SO_4$  y 15 a 20 por ciento de sulfato sódico.

635 (p) Método de trabajo igual que en (a) o (b) o (c) o (d) o (e) o (f) o (g) o (h), pero con la diferencia de que el baño de filatura es una solución que contiene de 8 a 12 por ciento de  $H_2SO_4$  y 28 por ciento de  $Na_2SO_4$ , siendo la temperatura del  
640 baños de filatura o bien 16° o de 40 a 45°C.

Ejemplo 7(a) a (p)

El método se aplica como en cualquiera de los Ejemplos 6 (a) a (p) pero con la diferencia de que en lugar de 50 partes del producto bruto o purificado del Ejemplo 1 de la Soli-  
645 citud n° 126.139, se emplean 75 partes.

Ejemplo 8 (a) a (p)

El método se aplica como en cualquiera de los Ejemplos 6 (a) a (p), pero con la diferencia de que solo se emplean 30 partes del producto bruto o purificado del Ejemplo 1 de la So-  
650 licitud n° 126.139; las concentraciones de los ácidos de hilatura de los métodos (a) a (k) son algo más elevadas (aproximadamente de 2 a 5 por ciento por término medio) que en el Ejemplo 6 (a) a (k).

Ejemplo 9 (a) a (p)

655 El método se aplica igual que en cualquiera de los Ejemplos 1 (a) a (p), a 8 (a) a (p), pero con la diferencia de que en lugar de los productos del Ejemplo 1 de la Solicitud n° 126.139, se emplea la parte soluble en éter aislada de su solución en éter, bien eliminando el éter por destilación o  
660 por precipitación con tetracloruro de carbono del producto del Ejemplo 2 de la Solicitud n° 126.139.

Ejemplo 10 (a) a (p)

El método se aplica igual que en cualquiera de los Ejemplos 1 (a) a (p) a 8 (a) a (p), pero con la diferencia de que  
665 en lugar de los productos del Ejemplo 1 de la Solicitud n° 126.139 se emplea la parte insoluble en éter del producto



del Ejemplo 2 de la Solicitud n° 126.139; las concentraciones de los baños de filatura (a) a (k) son de un 2 a 6 por ciento de  $H_2SO_4$  más elevadas que en el Ejemplo 1 (a) a (p).

670

Ejemplo 11 (a) a (p)

El método se aplica igual que en cualquiera de los Ejemplos 1 (a) a (p) a 8 (a) a (p), pero con la diferencia de que en lugar de los productos del Ejemplo 1 de la Solicitud n° 126.139, se emplea el producto del Ejemplo 5 de la Solicitud n° 126.139.

675

Ejemplo 12 (a) a (p)

El método se aplica igual que en cualquiera de los Ejemplos 1 (a) a (p) a 8 (a) a (p), pero con la diferencia de que en lugar de los productos del Ejemplo 1 de la Solicitud n° 126.139 se emplea el producto del Ejemplo 3 o del Ejemplo 4 de la Solicitud n° 126.139.

680

Ejemplo 13(a) a (p)

El método se aplica igual que en cualquiera de los Ejemplos 1 (a) a (p) a 8 (a) a (p), pero con la diferencia de que en lugar de los productos del Ejemplo 1 de la Solicitud número 126.139 se emplean los productos del Ejemplo 6 de la Solicitud n° 126.139, es decir, o bien la fracción que destila, a presión reducida, de 75 a 100° C. o la fracción que destila, a presión reducida, de 100 a 140° C. o la parte soluble en alcohol, o la parte insoluble en alcohol, del producto.

685

690

Ejemplo 14


Una de las soluciones a hilar preparada de acuerdo con cualquiera de los Ejemplos anteriores, se hila, del modo conocido en uno de los baños siguientes:

695

(1) En una solución de sulfato amónico concentrada del 25 al 30 por ciento, o

(2) En un baño formado por 500 partes de bisulfato sódico, 76 partes de ácido sulfúrico de 660 Be y 587 partes de agua, cuyo baño puede mantenerse a la temperatura ambiente o a temperatura elevada, por ejemplo, 45° C., o

700



(9) En un baño formado por 982 partes de agua, 130 partes de sulfato sódico, 60 partes de sulfato amónico, 135 partes de glucosa y 128 partes de ácido sulfúrico de 66° Be.

705 El hilo coagulado se introduce desde uno de los baños citados dentro de un baño de la composición siguiente:

(1) Acido sulfúrico de 70 por ciento de  $H_2SO_4$ , o

(2) Acido sulfúrico de 60 a 65 por ciento de  $H_2SO_4$ , o

(3) Acido sulfúrico de 55 por ciento de  $H_2SO_4$  o

710 (4) Una solución de 13.3 partes de sulfato amónico en 120 partes en peso de ácido sulfúrico de 55 a 70 por ciento de  $H_2SO_4$ .

La temperatura del segundo baño puede conservarse por debajo de la temperatura ambiente, por ejemplo de 0 a 10° C. o a la temperatura ambiente, o incluso a temperatura superior a la ambiente, por ejemplo de 25 a 45° C.

715

La longitud de inmersión del hilo en el segundo baño puede ser pequeña, por ejemplo, 20 cm. o también grande, por ejemplo 30 a 120 cm. o más.

Si se desea los hilos pueden tensarse por cualquiera de los métodos conocidos, bien en el segundo baño o después de haber salido de él.

720

Los hilos se recogen mientras se elimina el ácido sulfúrico o se diluye lavando, como antes se dijo, y después de esto se lavan, y terminan del modo explicado en el Ejemplo 1.

725 Ejemplo 15

El método se aplica como en cualquiera de los Ejemplos anteriores, pero con la diferencia de que en la preparación de la celulosa alcalina destinada a obtener la viscosa, la celulosa no se impregna en un exceso de solución de sosa cáustica y el exceso de esta, se elimina por prensado, centrifugado o método análogo, pero, desde el principio mismo se mezcla con una proporción de solución de sosa cáustica (por ejemplo concentrada de 18 a 20 por ciento) que contenga tanto NaOH

730



735 como, o menos NaOH que se desea tener en la viscosa final. Por ejemplo, mezclando (en un triturador o en la llamada máquina Werner-Pfleiderer de xantato al vacío) 100 partes de la celulosa con 400 a 600 partes de solución de sosa cáustica concentrada del 18 al 20 por ciento, hasta que la masa sea homogénea, añadiendo luego 60 partes de bisulfuro de carbono, dejando que este actúe durante varias horas y disolviendo, según la proporción de NaOH deseada en la viscosa, en agua o en solución diluida de sosa cáustica, la masa xantada, es fácil obtener viscosa que tengan una composición igual o análoga a la composición de la viscosa empleada en los Ejemplos anteriores; las operaciones posteriores son, desde luego, las mismas que en los Ejemplos precedentes.

740 En todos los Ejemplos anteriores, en cuanto se refieren al ácido enérgico o a otro agente plastificador que, si se dejara actuar un tiempo demasiado largo sobre el hilo, podría estropear a este, puede también interrumpirse la acción del ácido sometiendo a una baja temperatura, por ejemplo de - 5 a - 15° C. los hilos que salen del baño compuesto de ácidos fuertes o que los contiene, antes de lavarlos, lo cual puede hacerse por ejemplo, recogiendo los en un carrete hueco que contengan un agente refrigerador, tal como ácido carbónico sólido, o una mezcla frigorífica, hielo, etc.

755 Los Ejemplos para la fabricación de fibras corrientes siguen automáticamente los Ejemplos anteriores.

760 Los hilos, una vez lavados, pueden calentarse o tratarse por vapor a elevadas temperaturas (por ejemplo 100 a 110° C.) antes o después de la fase de desecación.

#### Ejemplo 16

765 A través de una tolva o ranura apropiada se introduce del modo corriente, en uno de los baños coagulantes o coagulantes y plastificantes citados en los Ejemplos precedentes una solución para hilar, preparada del modo descrito en cualquiera de los Ejemplos anteriores y la tira coagulada en forma de película después de haberla hecho atravesar este



baño se lava del modo conocido y se seca.

770

#### Ejemplo 17

Un tejido de algodón se impregna o llena o recubre una o varias veces, en una máquina apropiada, por ejemplo, una en-  
guatadora, una forradora o una rociadora, con solución de fila-  
tura preparada del modo indicado en uno de los Ejemplos ante-  
775 riores, a cuya solución puede añadirse un material de apresto como, talco o kaolin (por ejemplo 100a 200 por ciento calculado sobre el peso de la celulosa) o un tinte o un pigmento tal como mica o negro de humo y sin secar o después de secar, si se desea en estado de tensión, se pasa a través de un baño que  
780 tenga la composición de uno de los baños coagulantes y plastificantes mencionados en los Ejemplos anteriores. Luego se lava y se seca el tejido guarnecido o recubierto.

#### Ejemplo 18

El xantato de celulosa (esto es, la masa de reacción des-  
785 pués de la fase de sulfuración) obtenida en el Ejemplo 1 (a) se disuelve en una cantidad tal de sosa cáustica y agua que produzca una viscosa que contenga, aproximadamente, de 15 a 20 por ciento de celulosa analíticamente determinable y de 8 a 10 por ciento de sosa cáustica. Después de la disolución, se  
790 baten o amasan en la viscosa, a 15 o 20° C., de 10 a 20 partes de cualquiera de las tioglicerina halogenadas o sulfuros de glicerina halogenadas empleados en los Ejemplos anteriores, a continuación de lo cual, bien inmediatamente después de la incorporación del sulfú-derivado halogenado, o bien después  
795 de haber dejado reposar la masa durante 12 a 24 horas, de 10 a 15° C. la solución pastosa se emplea para pegar entre sí uno o más pares de hojas de cartón o de tejido grueso o material análogo. Si se desea, el material puede prensarse o calan-  
drarse; luego se introduce en un baño coagulante o coagulante  
800 y plastificante y se deja permanecer en el hasta que el baño ácido haya penetrado en el material, después de lo cual se lava el material hasta haber eliminado el ácido y se seca.



Ejemplo 19

En una amasadora, se amasan completamente 10 partes de cualquiera de las tioglicéricas halogenadas o sulfur-glicéricas halogenadas empleadas en los Ejemplos anteriores, con una pasta de xantato de celulosa, por ejemplo una pasta que contenga de 20 a 30 por ciento de celulosa analíticamente determinable y de 10 a 15 por ciento de sosa cáustica. después de que la masa se ha hecho homogénea, se eliminan las burbujas de gas (si las hay) por ejemplo en una amasadora en vacío y luego, bien inmediatamente después de la operación de amasado o bien después de haber reposado durante 24 horas de 10 a 15° C. se convierte a la forma de una plancha gruesa. Esta se introduce luego en ácido sulfúrico concentrado al 60 por ciento, aproximadamente, a -5° C. en el que permanece hasta que la plancha se solidifica. La plancha gruesa coagulada se lava después para eliminar el ácido, se seca y, si se desea, se desulfura y/o decolora como se indica en los Ejemplos preferentes a hilos artificiales.

805  
810  
815  
820

Ejemplo 20

En lugar de sumergir directamente en ácido la plancha gruesa indicada en el Ejemplo 19, puede sumergirse primero en una solución de sulfato amónico a 20° C. concentrada al 25 por ciento, dejándola permanecer en ella un tiempo mayor o menor (según el espesor de la plancha, de 10 minutos a tres horas) y luego se introduce en ácido sulfúrico concentrado del 55 al 60 por ciento y - 5° C., durante un corto tiempo, lavando y secando después.

825

Ejemplo 21

1000 partes de una solución para hilar, preparada del modo descrito en cualquiera de los Ejemplos 1 a 13, se mezclan con 50 a 60 partes de blanco de zinc, o de mica finamente dividida, con o 10 a 20 partes de hollín y luego con una prensa de rodillos se prensan sobre un tejido de algodón. Después de prensado el tejido de algodón, una vez secado, se introduce, si se desea, en uno de los baños coagulantes o coagulan-

830  
835



tes y plastificantes citados en los Ejemplos anteriores y después de atravesar este baño, se lava hasta eliminar el ácido y se seca, y, si se desea, se desulfura y/o se decolora.

- 840 Este procedimiento puede también aplicarse de modo tal que en lugar de ponerlo en contacto solo con uno o más reactivos de los tipos antes citados, el xantato de celulosa o viscosa se ponga respectivamente en contacto con uno o más de los reactivos citados y además con uno o más derivados halógenos ~~a~~ de alcoholes di- o polivalentes, o uno o más ácidos triticarbónicos, o con uno o más reactivos propuestos en la Solicitud nº 122.128 para ponerse en contacto con la viscosa para obtener un material básico para la fabricación de hilos artificiales u otros productos.
- 845
- 850 Dado que el reactivo o reactivos propuestos para poner en contacto con el xantato de celulosa (viscosa) además de uno o más derivados orgánicos di- o polivalentes que contienen por lo menos un átomo de azufre (o selenio o telurio) y por lo menos un residuo ácido, por ejemplo un átomo halógeno por lo menos, son adecuados para usarse como materias primas para la preparación de compuestos orgánicos di- o polivalentes que contengan, por lo menos, un átomo de azufre, (o selenio o telurio) y por lo menos un residuo ácido, por ejemplo un átomo halógeno por lo menos, este ejemplo mixto de reactivos pertenecientes a, los grupos indicados en esta memoria, por una parte, y por otra a los reactivos indicados en el párrafo anterior, puede llevarse a cabo realizando la, preparación del reactivo origen de modo tal que contenga una proporción pequeña o grande del reactivo a poner en contacto con el xantato de celulosa (viscosa) además de uno o más compuestos orgánicos di- o polivalentes que contengan por lo menos un átomo de azufre (o selenio o telurio) y por lo menos un residuo ácido, por ejemplo un átomo halógeno por lo menos (ver por ejemplo la modificación de los Ejemplos 1 - 6 anteriores en la que se emplea el producto bruto del Ejemplo 1 de la Solicitud nº 126.139 que
- 855
- 860
- 865
- 870 contiene

contiene una proporción considerable de  $\alpha$ - diclorhidrina.

El empleo máxto citado, puede realizarse también, poniendo simplemente en contacto el xantato de celulosa (viscosa) con uno o más compuestos orgánicos di- o polivalentes que contengan por lo menos un átomo de azufre (o selenio o telurio) y un residuo ácido por lo menos, por ejemplo un átomo halógeno por lo menos, y con uno o más derivados halógenos de alcoholes di- o polivalentes, o con uno o más ácidos grasos halogenados o con uno o más ésteres tritocarbónicos o con uno o más reactivos pertenecientes a los grupos indicados en la Solicitud nº 122.128 incorporándose los reactivos de diferentes tipos al xantato de celulosa (viscosa) bien en la forma de mezcla (si no reaccionan entre sí) o simultánea pero separadamente, o consecutivamente en orden facultativo. El Ejemplo siguiente aclara esta aplicación mixta de reactivos de varios tipos al xantato de celulosa:

Ejemplo 22

El método se aplica igual que en cualquiera de los Ejemplos anteriores, pero con la diferencia de que en este caso solo se emplea de 50 a 70 por ciento de la cantidad de reactivo en contacto con la viscosa y de que, simultaneamente, e con o después de la adición de este reactivo se incorporan a la viscosa de 10a 20 partes de  $\alpha$ - diclorhidrina o de  $\alpha$ -monoclorhidrina, o de etileno clorhidrina, o de óxido de etileno o de ácido cloro-acético en forma de su sal sódica, o de éster de glicerina del ácido tritocarbónico, o de cloruro de etileno, o de  $\beta$ -epidiclorhidrina, o de bencilglicol-clorhidrina, o de  $\alpha$ -cloro-acetona, o de dicloro-acetona, o de cloruro de  $\beta$ -bromopropilamina, o de cloruro de  $\beta$ -cloropropilamina, o de cloruro de  $\beta$ -dibromopropilamina, o de cloruro de  $\beta$ -dicloropropilamina, o de cloruro de cloretil-dietilamina, o de cloruro de benzoilo o de sulfocloro de para-tolueno, o de orto-cloronitrobenceno, o de dibromuro de alcohol cinámico, o de sulfato de dietilo, o de sulfato de dimetilo o de 1:2- dicloroeter, o de ácido glicero-



875

880

885

890

895

900

905 fosfórico, o de diacetina y el producto así obtenido, después de haberse dejado envejecer durante 24 o 48 o 72 o 96 horas a 15°C. durante cuyo tiempo se filtra varias veces, se prepara en forma de un material artificial de modo análogo al descrito en los Ejemplos anteriores.



910 Como cosa secundaria, es desde luego muy fácil producir, de acuerdo con este método y por cualquier procedimiento corriente ( por ejemplo incorporando a la solución destinada a preparar el material artificial un gas o una sustancia capaz de desprender un gas en la fase de coagulación, o una sustancia líquida o sólida finamente dividida que sea insoluble en la solución citada y eliminando luego esta sustancia del material artificial por extracción con disolventes adecuados, o si son volátiles, evaporándolas en vacío o a la presión atmosférica a temperaturas tales que no estropeen el material artificial) hilos huecos, o revestimientos encolados, o adornos o películas o artículos análogos que contengan espacios huecos

915 Es fácil, además, según este método, obtener hilos artificiales o revestimientos o películas o artículos análogos de brillo disminuido, por cualquier procedimiento conocido, por ejemplo, añadiendo a la solución destinada a obtener el material artificial sustancias de origen mineral, o animal o vegetal, o sintético, tales que, de acuerdo con la experiencia obtenida en la industria de la seda viscosa, sean aplicables para la reducción del brillo de los materiales artificiales, tales como hilos o películas o revestimientos o artículos análogos, por ejemplo, aceites, grasa, o jabones minerales, animales o vegetales o hidrocarburos aromáticos o sus derivados, o bases orgánicas, tales como anilina, o materiales inorgánicos análogos a los pigmentos (por ejemplo, sales, tales como sulfato bórico o una sal de titanio) añadidas a, o producidas en la solución destinada a convertirse en el material artificial, o en el material artificial durante su fabricación.

940 En los Ejemplos anteriores, cuando se desea o con-  
venga en lugar de los derivados clorados pueden emplearse  
las cantidades equivalentes de los derivados bromados o ioda-  
dos correspondientes.

Ejemplo 23

945 El método se aplica igual que en cualquiera de los Ejem-  
los anteriores, pero con la diferencia de que, en lugar de  
viscosa se emplea como material primitivo una solución o pas-  
ta de xantato de celulosa preparada de acuerdo con cualquiera  
de los inventos descritos en la patente nº 123.912 o en las  
solicitudes nº 117.402 , o 122.125, o 122.124, o en la pa-  
950 tente inglesa nº 357.167. En otras palabras: Los reactivos  
característicos de este invento, en lugar de incorporarlos  
a la viscosa se incorporan a una solución o pasta de uno de  
los xantatos preparados de acuerdo con cualquiera de los mé-  
todos descritos en las solicitudes indicadas en el párrafo  
955 anterior. Los xantatos respectivos pueden también contener  
una cantidad mayor o menor de xantato de celulosa.

En cuanto a las proporciones: Si las soluciones o pas-  
tas de los xantatos preparados según cualquiera de los in-  
ventos descritos en la patente nº 123.912 o en las solitu-  
960 des nº 117.402, o 122.125, o 122.124, o en la patente ingle-  
sa nº 357.167 contienen porcentajes de los xantatos y sosa  
cáustica iguales o análogos a los porcentajes de los xantatos  
y sosa cáustica contenidos en las viscosas empleadas en los  
Ejemplos precedentes, la naturaleza y la cantidad de los reac-  
965 tivos a incorporar con los xantatos, empleados en cualquiera  
de los Ejemplos anteriores, pueden ser las mismas que en los  
Ejemplos precedentes, llevándose a cabo la conversión en ma-  
teriales artificiales del modo que se ha descrito en los Ejem-  
plos precedentes.

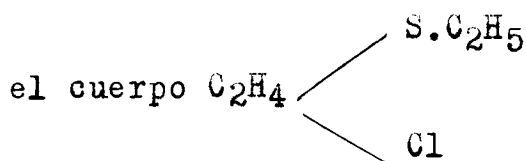
970 En lugar de los mercaptanes halogenados o sulfuros  
de glicerina empleados en los Ejemplos anteriores, pueden em-



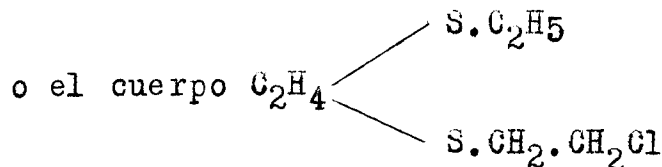


emplearse cantidades equivalentes de otros agentes de los tipos mencionados en la parte descriptiva anterior a los ejemplos, por ejemplo,

975



980



985

(Demuth y Meyer, Liebigs Annalen, Tomo 240, páginas 305 a 317), productos de adición del ioduro de metilo al disulfuro de dietileno (Demuth y Meyer, sitio citado) éter etano-ditioetil- $\beta$ -cloroetílico, sulfuro etil- $\beta$ -cloroetílico, sulfuro  $\beta$ - $\beta'$ -dicloro-dietílico, disulfuro- $\beta$ - $\beta'$ -diclorodietílico, sulfuro - $\beta$ - $\beta'$ -dicloro- $\alpha$ -etoxydietílico, clorosulfonal,  $\alpha$ -sulfhidril- $\omega$ -closostírol en forma de su ester de ácido xántico,  $\alpha$ -bromo- $\beta$ -oxitio-nafteno,  $\alpha$ -dibromo- $\beta$ -keto-dihidrotionafteno, dibromuro de trimetil-tiosimamina, ( $\beta^w$ -dibromopropil)-iso-tiocianato, ácido tiopropiónico,  $\beta$ - $\beta'$ -dibromo-propilamida, N-( $\beta$ -clor-allil)-tiourea, bi-cloroacetil-cistina, y análogos.

990

En cuanto se relacionan con los baños que <sup>contienen</sup> tienen un elevado porcentaje de  $H_2SO_4$ , los ejemplos anteriores pueden modificarse también empleando ácido clorhídrico concentrado del 28 al 40 por ciento, en lugar de ácido sulfúrico energético. En lugar del ácido sulfúrico o del ácido clorhídrico energéticos, puede emplearse también ácido nítrico energético por ejemplo con un contenido de 40 a 90 por ciento de  $HNO_3$  o ácido fosfórico energético, por ejemplo de 1 a 1.86 de densidad o ácido arsénico energético, por ejemplo, con un contenido de 50 a 90 por ciento de  $H_3AsO_4$ , o una solución energética de cloruro de zinc de concentración aproximada de 50 por ciento, conteniendo de un 4 a 6 por ciento de ácido clorhídrico, o

1000

1005 una solución energética de ácido sulfónico, por ejemplo, una solución al 60 o 70 por ciento de ácido benzosulfónico o de ácido fenolsulfónico, o de ácido glicero-sulfurico o de ácido metilsulfurico o de ácido etilsulfúrico, en resumen, cualquier agente que tenga un efecto plastificante sobre el material artificial recientemente soagulado, por ejemplo, hilo.



1010 En la preparación de la viscosa en los Ejemplos anteriores en lugar de sulfito de celulosa o fibras, puede emplearse cualquier otra pulpa de madera o productos análogos de conversión de la celulosa de madera o algodón apropiados, por ejemplo algodón o pulpa de madera que se haya tratado previamente en frío o en caliente con ácido diluido, por ejemplo

1015 ácido clorhidrico o ácido sulfúrico, o con un ácido orgánico, o celulosa mercerizada, o celulosa regenerada en cualquier forma que pueda obtenerse, por ejemplo, en forma de fibras artificiales o de desperdicios de fibras artificiales en una

1020 palabra puede emplearse cualquier clase de material celulósico que se haya usado o se haya propuesto como material primitivo para obtener viscosa u otros derivados de celulosa, tal como esteres o éteres de celulosa. Además en este invento pueden emplearse como materias primas para la preparación del

1025 xantato a poner en contacto con los reactivos característicos de este invento todos aquellos compuestos de celulosa, sean de la clase que sean, (por ejemplo, alquil-oxialkil-o aralkil-éteres apropiados de celulosa o éteres de oxácidos de celulosa o esteres inorgánicos u orgánicos de celulosa etc.) que

1030 contengan todavía grupos hidroxílicos libres accesibles a la xantación conformación de xantatos solubles.

En los Ejemplos anteriores, el xantato de celulosa y/o su solución (viscosa) puede prepararse en presencia de una cantidad de oxígeno menor que la cantidad contenida en el aire ambiente, o en ausencia de oxígeno, realizando todas o parte de las operaciones a presión atmosférica reducida o en presencia de un gas inerte, tal como el nitrógeno, o añadiendo agentes reductores, o por ambos procedimientos.

1035

1040 En la memoria, siempre que el sentido lo permita, la expresión "residuo ácido" significa la parte de molécula de un hidrácido o de un oxácido, que queda después de perder el átomo o átomos de hidrógeno que pueden reemplazarse por átomos metálicos.

1045 En la memoria, siempre que el sentido lo permita, la expresión "radical ácido" significa la parte de la molécula de un ácido que queda después de la separación de un grupo hidroxílico.

1050 En la memoria, siempre que el sentido lo permita, la expresión "alkil" se destina a incluir a todos los residuos monovalentes de hidrocarburos alifáticos y aromáticos (véase Beilstein: "Handbuch der Organischen Chemie", 4ª Edición, Tomo Iª página 52, o Vorlaender: Journal fuer praktische Chemie, II, Tomo 59, página 247).

1055 Aunque según la costumbre general, el prefijo "oxi" comprende también "hidroxi" para evitar malas interpretaciones se hace constar que en la memoria, siempre que el sentido lo permita, el prefijo "oxi" se destina también a incluir "hidroxi".

1060 En la memoria, siempre que el sentido lo permita, la expresión "alcohol di- o polivalente" se destina a incluir: Alcoholes di- o polivalentes alifáticos y también alcoholes di- o polivalentes aromáticos en los cuales solo haya un grupo hidroxílico en cada cadena lateral (por ejemplo alcohol xilileno o mesitileno-glicerina o análogo) y también alcoholes aromáticos di- o polivalentes en los que haya más de un grupo hidroxílico en una cadena lateral y en el mismo lado de ella (por ejemplo, fenil-glicol o fenil glicerina).

1070 En la memoria siempre que el sentido lo permita, la expresión "grupo conteniendo nitrógeno" se destina a incluir grupos nitro-, amino- y otros que están fijados al carbono por un enlace de nitrógeno.

La expresión "material artificial" empleado en la memoria incluye: Hilos artificiales, particularmente seda artificial;





1075 películas; revestimiento y capas de cualquier clase; ardonos para textiles, papel cuero y artículos análogos; encolado para hilado; encuadernaciones para libros; cuero artificial; adhesivos y cementos; placas y composiciones plásticas en general; agentes para reforzar o fajar para pigmentos en estampación de textiles y análogos.

1080 La expresión "hilos artificiales" significa hilos artificiales y géneros hilados de todas clases, por ejemplo, seda artificial, fibras corrientes, algodón artificial, lana artificial, pelo artificial y paja artificial de cualquier clase.

1085 La expresión "ácidos energéticos" minerales" significa ácido sulfúrico de 20 a 40 por ciento de  $H_2SO_4$  por lo menos y preferiblemente 45 por ciento de  $H_2SO_4$  por lo menos y con relación a los demás ácidos minerales, soluciones de concentración equivalente.

#### REIVINDICACIONES.

1090 1.- Procedimiento para la fabricación de productos nuevos en el que el xantato de celulosa se pone en contacto con uno o más compuestos orgánicos di- o polivalentes (que pueden, o no, contener uno o más grupos hidroxílicos libres) que contienen por lo menos un átomo de azufre (o selenio o telurio) y por 1100 lo menos un residuo ácido, por ejemplo un átomo halógeno por lo menos.

1105 2.- Procedimiento para la fabricación de productos nuevos en el que el xantato de celulosa se pone en contacto con uno o más compuestos orgánicos di - o polivalentes (que pueden, o no, contener uno o más grupos hidroxílicos libres) en cuya molécula un residuo alquílico por lo menos está unido al azufre (o selenio o telurio) y un residuo alquílico por lo menos está unido a un átomo de oxígeno cuya segunda valencia está unida a un radical ácido.

1110 3.- Procedimiento para la fabricación de productos nuevos, en el que el xantato de celulosa se pone en contacto con uno o



máse esteres, preferiblemente derivados halógenos de sulfur-  
(selenio-, teluro-) homólogos (sulfhidratos, mercaptanes)  
(que pueden, o no, contener grupos hidroxílicos libres) o al-  
1115 coholes di- o polivalentes, o con uno o más esteres especial-  
mente derivados halógenos de derivados de sulfur-(selenio-,  
teluro-) homólogos de alcoholes di- o polivalentes, análogos a  
esteres, por ejemplo derivados halógenos de sulfuros di- o po-  
livalentes (que pueden, o no, contener uno o más grupos hi-  
1120 droxílicos libres), o con uno o más mercaptanes o mercapta-  
les.

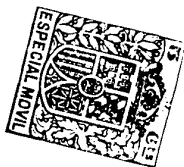
4.- Procedimiento, para la fabricación de productos  
nuevos, en el que el xantato de celulosa se pone en contacto  
con uno o más sulfur (selenio o teluro) derivados, tales como  
1125 mercaptanes o sulfuros de esteres, especialmente de derivados  
halógenos de alcoholes di- o polivalentes, cuyos sulfur (sele-  
nio, teluro) derivados pueden, o no, contener uno o más grupos  
hidroxílicos libres.

5.- Procedimiento para la fabricación de productos nue-  
1130 vos, según lo reivindicado en cualquiera de los puntos anterio-  
res en la que el reactivo con que se pone en contacto el xan-  
tato de celulosa contiene uno o más átomos de nitrógeno o uno  
o más grupos que contengan nitrógeno.

6.- Procedimiento para la fabricación de productos nue-  
1135 vos, según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 5,  
en el que el reactivo con que se pone en contacto el xantato  
de celulosa es un derivado de glicerina o de un homólogo de la  
glicerina.

7.- Procedimiento para la fabricación de productos nue-  
1140 vos, según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 6,  
en el que el reactivo con que se pone en contacto el xantato  
de celulosa es un mercaptan o sulfuro de glicerina o de un ho-  
mólogo de esta, que contiene por lo menos un átomo halógeno  
y por lo menos un grupo hidroxílico.

1145 8.-Procedimiento para la fabricación de productos nue-  
vos, según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 5



en el que el reactivo con que se pone en contacto el xantato de celulosa es un mercaptan o sulfuro de glicerina o de un homólogo de esta, en el que por lo menos un residuo alquílico está unido a un átomo halógeno y en el que por lo menos un grupo alquílico está unido a un grupo hidroxílico.

1150

9.- Procedimiento para la fabricación de productos nuevos, según lo reivindicado en cualquiera de los puntos anteriores en el que el xantato de celulosa empleado es un xantato de un derivado de celulosa compuesto de celulosa, por ejemplo un xantato producido tal como se describe en la patente nº 123.912 o en las Solicitudes nº 117.402, o 122.125, o 122.124, o en la patente inglesa nº 357.167.

1155

10.- Procedimiento para la fabricación de productos nuevos, modificado, según lo reivindicado en cualquiera de los puntos anteriores, en el que el xantato de celulosa además de con uno o más compuestos definidos en los puntos citados, se pone en contacto con uno o más derivados halógenos de alcoholes di- o polivalentes o con uno o más ácidos grasos halogenados, o con uno o más esteres de ácido tricarbónico o con uno o más reactivos propuestos en la Solicitud nº 122,128, cuyo compuesto o reactivo adicional, previamente, se mezcla con, o se adhiere a, uno o más compuestos definidos en los puntos citados, o se pone en contacto con el xantato primitivo antes o después de haberse puesto en contacto con uno o más compuestos definidos en los puntos citados.

1160

1165


1170

11.- Procedimiento para la fabricación de productos nuevos o soluciones, destinados a la conversión en materiales artificiales, que consiste en poner un xantato de celulosa en forma disuelta en contacto con uno o más reactivos definidos en cualquiera de los puntos 1 a 10.

1175

12.- Procedimiento para la fabricación de hilos artificiales o de otros materiales artificiales, en el que un producto obtenido por una fabricación reivindicada en cualquiera de los puntos anteriores, se pasa al tamaño y forma apropiado

1180



y se actúa sobre el con un agente que tiene un efecto coagulante sobre el, material conformado.

1185 13.- Procedimiento para la fabricación de hilos artificiales u otros materiales artificiales, en el que an un producto obtenido por un procedimiento de fabricación reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 11 inclusive, se le comunica la forma o hechura adecuada y se actúa sobre el con un agente que tiene un efecto coagulante sobre el material conformado y un efecto plastificante sobre el material recientemente coagulado o primero con un agente que tiene un efecto coagulante sobre el material conformado y luego con un agente que tiene un efecto plastificante sobre el material recientemente coagulado.

1190

1195 14.- Procedimiento para la fabricación de hilos artificiales por un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 12 o 13, en el que se aplica tensión adicional al hilo entre la boquilla que comunica al producto de forma apropiada y el dispositivo que recoge el hilo.

1200 15.- Procedimiento para la fabricación de hilos artificiales u otros productos artificiales, substancialmente tal como se ha descrito en cualquiera de los Ejemplos adjuntos.

1205 16.- Procedimiento para la fabricación de productos, según cualquiera de los puntos anteriores o cualquier otro procedimiento que sea el equivalente químico evidente de la fabricación citada.

Nota: La presente patente debe recaer sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE DERIVADOS DE XANTATO ARTIFICIAL Y DE MATERIALES ARTIFICIALES DEL MISMO, tal como aparece descrito en la presente memoria.

Con arreglo a lo preceptuado en la vigente Ley de la Propiedad Industrial y Comercial, se solicita el derecho de prioridad de la patente inglesa nº 9763-31 del 31 de Marzo de 1931.

Consta este memoria de treinta y siete hojas folia-  
das y escritas por una sola cara.

Madrid, a 31-III-932

Dr. Leon Lilienfeld

*Juan José Romero*  
*J. J. Romero*  
*José María*