

192565

192565

MEMORIA DESCRIPTIVA

SOCIEDAD ANONIMA DE FIBRAS ARTIFICIALES.- BARCELONA.-

192565



192565

PATENTE DE INVENCION

por 20 años

por "Un procedimiento de fabricación de nuevos hilos artificiales celulósicos incoloros de hinchamiento reducido" - - - - -

a favor de la: SOCIEDAD ANONIMA DE FIBRAS ARTIFICIALES, de nacionalidad española, domiciliada en BARCELONA, Via Layetana, nº 87.

- - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

5 Se conocen ya varios procedimientos que permiten obtener hilos artificiales celulósicos que comprenden ciertos productos de adición incorporados antes o después de la hilatura y que comunican a los hilos propiedades particulares. Se ha añadido a las soluciones que se han de hilar resinas o productos susceptibles de transformarse en resinas, y también se han tratado los hilados con resinas o con productos susceptibles de transformarse en resinas. Se han obtenido así productos que poseen, entre otros, un mayor módulo de elasticidad, una resistencia mejorada al

10



- 2 -

192565

mojado, una menor deformación bajo carga, un reducido hin-
chamiento en medios acuosos, y otras cualidades.

Es más especialmente conocida por la patente france-
sa nº 935.380, de 25 de Mayo de 1943, la obtención de me-
5 vos derivados celulósicos por asociación a las materias ce-
lulósicas que contengan hidroxilos libres polimetilolfeno-
les monómeros, particularmente trimetilolfenoles, después
de someter las materias a un tratamiento térmico en pre-
sencia de un catalizador ácido, dando lugar a la formación
10 de uniones puente de grupos resinosos entre cadenas celu-
lósicas.

Según la patente francesa nº 936.167, de la misma fe-
cha, se añade a las soluciones que se han de hilar poli-
metilolfenoles, particularmente trimetilolfenoles que ha-
15 yan experimentado una ligera condensación, bajando la so-
lubilidad en medios acuosos, pero que tengan aún una frac-
ción importante de grupos metilólicos activos; después se
hilan las soluciones en la forma habitual, se tratan los
hilados según los procedimientos conocidos, y por fin se
20 les hace experimentar un tratamiento térmico en presencia
de un catalizador ácido. Según la patente francesa nº
936.168, de la misma fecha, se incorporan a los hilados
acabados polimetilolfenoles monómeros, particularmente tri-
metilolfenoles monómeros, y se les hace experimentar segui-
25 damente un tratamiento térmico en presencia de un cataliza-
dor ácido. En los dos casos se obtienen, con adiciones a
veces muy débiles de polimetilolfenoles, hilados artificia-
les que poseen en un elevado grado las características par-

A. ABR.



192565

5 ticulares anunciadas anteriormente, como consecuencia de la formación intensa de uniones puente resiniiformes entre cadenas celulósicas. En algunos casos, cuando se desea obtener efectos muy acentuados, por ejemplo para la fabricación de púas para cepillos, se utilizan cantidades más importantes de polimetilolfenoles.

10 Ahora bien, aún cuando los procedimientos objeto de las tres invenciones en cuestión presentan un gran interés y han permitido obtener resultados muy útiles, por tener propiedades notables, se ha comprobado que los polimetilolfenoles utilizados daban lugar a una coloración amarillenta de los productos. Cuando la cantidad de reactivo incorporado es escasa, la coloración no es muy pronunciada, pero cuando se trata de fabricar productos con fuertes dosis de polímeros de polimetilolfenoles tal coloración puede ser perjudicial, tanto más cuanto que a menudo es acentuada por un blanqueo. Así, por ejemplo, en la cepillería se prefieren las cerdas blancas o todo lo más de color crema, y los productos obtenidos, pongamos por caso, según el procedimiento de la patente francesa 20 nº 936.167, son pardos.

25 Se ha intentado atenuar este defecto usando polimetilolfenoles provenientes de fenoles substituídos, y se han realizado así algunos progresos, particularmente por utilización de trimetilol-p-iscamilfenol según la solicitud de patente francesa nº 540.791, de 14 de Agosto de 1947; pero para las cerdas esta variante ha resultado aún insuficiente.



- 4 - 192565

La base esencial de los procedimientos anteriormente descritos es formar una materia resultante de la asociación de la celulosa a un cuerpo resínico. Esta asociación se efectúa mediante los grupos de la materia resínica que son susceptibles de reaccionar sobre la celulosa durante la operación de condensación ulterior. Es, pues, necesario recurrir a una combinación susceptible de aumentar su grosor molecular por condensación interna, al mismo tiempo que reacciona sobre la celulosa. Es posible llegar al mismo resultado combinando la celulosa, no con cuerpos de pequeño peso molecular susceptibles de condensarse ulteriormente, sino con altos polímeros ya condensados. En este último caso, los altos polímeros no poseen una reactividad suficiente para asociarse a los grupos activos de la celulosa. Es entonces indispensable utilizar un agente capaz de combinarse al mismo tiempo con los hidroxilos celulésicos y con los grupos reactivos residuarios del alto polímero utilizado.

La finalidad de la invención es la obtención de complejos de este tipo incorporando íntimamente a la celulosa poliésteres lineales del tipo poliácido-polialcohol, en un estado de condensación tal que su peso molecular sea ya elevado, pero que queden aún suficientes grupos ácidos libres para asegurar su solubilidad en las soluciones alcalinas, y suficientes grupos hidroxilos libres para permitirles actuar sobre el agente de unión que sea utilizado ulteriormente. Para asegurar la formación de un complejo estable entre estas resinas y la celulosa,



pueden ser usados diferentes reactivos. Sin embargo, el más cómodo es el formaldehído que, actuando a la vez sobre los hidroxilos libres de la celulosa y sobre el políester lineal, forma puentes metilénicos estables.

5 Es ya conocida la incorporación a los hilados artificiales de productos gliceroftálicos parcialmente condensados, o sea resacas gliceroftálicas, y condensar aún más sobre fibra por un tratamiento térmico; los productos ya parcialmente condensados son insuficientemente reactivos
10 con los grupos hidroxilos para lograr el efecto buscado.

Por otra parte, se ha propuesto añadir a las soluciones celulósicas que se han de hilar superpolíesteres o superpoliamidas lineales, para obtener ciertos efectos especiales de mate o teñido; pero los mencionados superpolíesteres o superpoliamidas lineales no pueden soportar
15 una meva condensación sobre fibra sin perjuicio para ésta. Tampoco son susceptibles de reaccionar fácilmente con los grupos hidroxilos libres de la celulosa, y su solubilidad en el álcali diluído es en general muy reducida, salvo en
20 el caso de ciertos interpolímeros.

Otra finalidad de la invención es el tratamiento complementario de los hilados que contengan políesteres lineales solubles, diácidos y di o polialcoholes alifáticos, con formaldehído caliente en presencia de un catalizador
25 ácido, en vistas a la polimerización sobre fibra de los mencionados políesteres, con aumento muy sensible de solidez del efecto, notablemente en lo que concierne a la disminución del hinchamiento en medios acuosos. El tratamiento



192565

- 6 -

complementario hace los efectos mucho más estables a los lavados.

Obsérvese que este hinchamiento es la cantidad de agua retenida por la materia celulósica seca después de
5 mojada en agua, seguidamente secada durante 10 minutos en una centrífuga de laboratorio que gire a 5000 revoluciones por minuto, y tenga, por ejemplo, 25 centímetros de diámetro.

Es bien sabido que se rebaja el hinchamiento de las
10 materias celulósicas, particularmente de los hilados celulósicos artificiales, por impregnación de formaldehído y un catalizador ácido, después de secado y de tratamiento térmico. El procedimiento, llamado corrientemente "sthenosage", es distinto de la invención. Es verdad que da
15 lugar a una disminución del hinchamiento y a un reforzamiento al mojado, pero también muy a menudo produce una degradación sensible de la materia, salvo si se opera en condiciones muy precisas de acidez, de tiempo y de temperatura. El procedimiento objeto de la patente puede llevar a un tratamiento complementario de los hilados, análogo al "sthenosage", pero en unas condiciones operatorias
20 muy extensas.

Según la invención, se utilizan más especialmente productos de condensación lineal parcial, aún solubles en
25 la sosa diluída, por ejemplo al 4-10 por 100 de ácido adípico y de glicol o de glicerina. Se calientan los reactivos en cantidades equimoleculares durante 2-6 horas a 130-160 grados centígrados en baño de aceite, siguiendo



192565

- 7 -

la reacción por el índice de ácido. La reacción se consi-
dera terminada cuando el 90-95 por 100 de los grupos car-
boxilos del ácido adípico son esterificados. El producto
de condensación así obtenido es soluble en la sosa el
5 4-10 por 100, e igualmente en las viscosas usuales. Con
preferencia, se incorpora a la viscosa bajo la forma de
una solución madre concentrada en sosa diluída y que con-
tiene 40-50 por 100 del producto. No obstante, cuando se
aplica a los hilados acabados, se pueden utilizar disper-
10 siones acuosas que contengan agentes mojantes, o solucio-
nes orgánicas, por ejemplo alcohólicas.

Cuando el tratamiento técnico de los hilados contene-
dores del ester lineal de diácidos y di o polialcoholes
alifáticos, en presencia de formaldehído, tiene lugar a
15 una temperatura que no sobrepase, de preferencia, los 90
grados centígrados, se forma un complejo con uniones puen-
te entre cadenas celulósicas, en el cual, probablemente,
los radicales poliesteres lineales están unidos por puen-
tes metilénicos a dos cadenas celulósicas, según el es-
20 quema siguiente:



donde R es una cadena metilénica, por ejemplo de 6 átomos
de carbono en el caso del ácido adípico; R' es un radical
de polialcohol, por ejemplo -CH₂ - CHOH - CH₂ en el caso
de la glicerina; y n es un número elevado. En efecto, este
25 esquema explica bien la acción del formaldehído actuando
bajo la forma CH₂ (OH)₂ reaccionando un hidroxilo con el



- 8 - 192565

hidroxilo celulésico y el otro con un carboxilo terminal del poliester lineal. Una característica de la invención es que se obtienen resultados muy importantes con pequeñas cantidades de formaldehído, por ejemplo de 10 gramos por litro como máximo, mientras que, por otra parte, la reacción del formaldehído con la celulosa por un lado y el poliester lineal tiene lugar a una temperatura moderada. El poliester actúa en cierta manera como "aceptante" del formaldehído.

La invención se comprenderá más fácilmente con ayuda de los ejemplos siguientes, en el bien entendido de que éstos no son limitativos, extendiéndose aquélla a todas las variantes con la misma idea. Así, aunque la invención enfoca más especialmente la fabricación de hilados artificiales, como rayón, fibrana o crin, se aplica igualmente a las películas. La invención no está en modo alguno limitada a los hilados de viscosa, sino que se extiende a todos los hilados artificiales de celulosa o de derivados celulésicos que contengan grupos hidroxilos libres. De una manera general, se extiende a todos los hilados compuestos de moléculas filiformes que tengan grupos hidroxilos activos, como por ejemplo los hilados de alcohol polivinílico o de acetales polivinílicos parcialmente saponificados. Se puede modificar el aspecto de los hilados, por ejemplo haciéndolos mate con materias apropiadas según todos los procedimientos conocidos. Se pueden igualmente incorporar colorantes a los hilados, añadiendo a las soluciones que se hayan de hilar colorantes apropiados para la tintura en masa. El color blanco de los hilados facilita la obtención de tonos vivos,



puros.

1 92565

EJEMPLO I

A diez litros de una viscosa que contenga un 6 por 100 de sosa y un 9 por 100 de celulosa, se añaden 20 centímetros cúbicos de una solución al 50 por 100 en sosa al 6 por 100 del producto de condensación de ácido adípico y de glicerina preparado como se ha descrito anteriormente. Esta viscosa se hace madurar entonces hasta un punto de sal de 6.0, y se hila mediante una hilera de 2.500 agujeros de 0.08 milímetros en un baño que contenga 120 gramos de ácido sulfúrico 250 gramos de sulfato de sosa y 15 gramos de sulfato de zinc por litro, a una temperatura de 48 grados centígrados. Después de un recorrido de 50 centímetros en el baño, se hace pasar a un segundo baño de agua acidulada a 90 grados, y se estira el 75 por 100. El suministro de la bomba de hilatura está regulado de manera apropiada para producir, después del estiraje, hebras de 1.5 deniers. El haz estirado es lavado y después arrollado sobre un gran rodillo perforado, y secado. Se pone seguidamente en madejas y éstas son desulfuradas por una solución caliente de sulfito de sodio, y enjuagadas nuevamente, después impregnadas de una solución acuosa que contenga 7 gramos de aldehído fórmico y 3.5 gramos de clorhidrato amónico por litro. Se seca seguidamente a 80-85 grados centígrados, lo que da lugar, al mismo tiempo, a la polimerización-condensación antes indicada.

El hilado obtenido así tiene un hinchamiento de 55.



- 10 -

192565

La tenacidad es de 2,2 gramos por denier en seco, y de 1,2 gramos por denier en mojado, por un alargamiento a la ruptura del 14 por 100 en seco y el 12 por 100 en mojado.

5 Cuando se estira este hilado hasta ruptura entre pares de rodillos distantes 120 milímetros y se da seguidamente una torsión por un procedimiento conocido, se pueden obtener hilados lanosos muy huecos, que se prestan a la fabricación de medias y calcetines, que tienen una excelente resistencia al uso y que no sufren deformación alguna al lavarlos, contrariamente a lo que ocurre con los de lana.

10

EJEMPLO 2

A diez litros de una viscosa que contenga el 6 por 100 de sosa y el 8 por 100 de celulosa, se añaden 120 centímetros cúbicos de una solución al 50 por 100 de la de la sosa al 6 por 100 del producto de condensación adipe-glicérico.

15 Se madura hasta punto de sal 3.0, y se hila con una hilera de 100 agujeros de 0,75 milímetros en un baño que contenga 100-110 gramos de ácido sulfúrico, 200-220 gramos de sulfato amónico y 120/130 gramos de sulfato de sosa por litro, a 45 grados centígrados. El hilo así obtenido se recoge en botes

20 y se lava, después de lo cual es dispuesto en madejas. Estas se someten a un blanqueo con una solución de hipoclorito que contenga 2.0-2.5 gramos de cloro activo por litro y tenga de 8 a 10 en p^H ; después pasan al tratamiento en un baño que contenga 1.5-2.0 gramos de ácido sulfúrico por litro,

25 y seguidamente son lavados a fondo.



Entonces las madejas se sumergen en un baño que contenga 8 gramos de aldehído fórmico y 3,5 gramos de alorhidrato amónico, se airea y se seca a 80-85 grados centígrados. El hilo obtenido tiene un hinchamiento del 45 a 50 por 100 y es de un blanco ligeramente crema; se presta perfectamente a la confección de artículos de cepillería.

N O T A

Por la patente de invención a que se refiere la presente memoria descriptiva se REIVINDICA la propiedad y la explotación exclusiva de:

10 1.- Un procedimiento de fabricación de mevos hilados artificiales celulósicos con hinchamiento reducido, por incorporación a los hilados celulósicos que contengan todavía grupos hidroxilos libres, de productos de condensación de diácidos y de di o polialcoholes alifáticos, notable por 15 la utilización, antes o después de la hilatura, de poliésteres lineales débilmente condensados de diácidos alifáticos y de di o polialcoholes alifáticos aún solubles en la sosa diluída, con tratamiento térmico subsiguiente de los hilados en presencia de formaldehído a débil dosis y de un catalizador ácido.

20 2.- Un procedimiento tal como el especificado en 1, con tratamiento térmico a 90 grados centígrados como máximo, en presencia de formaldehído a 10 gramos por litro también como máximo.

25 3.- La propiedad y la explotación exclusiva del objeto



192565

de la patente sean cuales fueren las circunstancias que concurren con su esencialidad definida en las anteriores reivindicaciones, cual objeto es:

5 "Un procedimiento de fabricación de nuevos hilos artificiales celulósicos incoloros de hinchamiento reducido".

Consta la presente memoria de doce hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 4 de Abril de 1950.

P. p. de: SOCIEDAD ANONIMA DE FIBRAS ARTIFICIALES,