

27 JUL

1er CERTIFICADO DE ADICION



Br.19986/50

**198965**

MEMORIA DESCRIPTIVA **198965**  
sobre:

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal  
"nº 186.948, concedida en 16 de marzo de 1949, sobre:  
"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE HILOS Y FILAMENTOS  
"ARTIFICIALES PARTIENDO DE VISCOSA".

=====

SOLICITANTES: COURTAULDS LIMITED, residentes en  
16 St. Martin's-le-Grand, LONDRES, Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a la fabricación y obtención de hilos, filamentos, hebras y análogos artificiales, - a continuación denominados hilos - partiendo de viscosa.

- 5. En la fabricación de hilos artificiales partiendo de viscosa, esta se expulsa a través de una boquilla o tobera al interior de un baño coagulante que contiene ácido sulfúrico y una o más sales metálicas. Los hilos se retiran del baño coagulante y, por medio de guías para
- 10. los mismos se hacen pasar sobre uno o más apoyos, o

198965

27 JUL



- bien dichos hilos se dirigen a uno o más dispositivos de almacenamiento y avance del hilo, en los que se tratan con líquidos acuosos adecuados. A causa de las reacciones que se desarrollan durante la coagulación y el subsiguiente
15. tratamiento de los hilos se forman substancias insolubles que los hilos arrastran y que tienden a formar depósitos duros sobre las guías, apoyos y dispositivos de avance de los hilos, en grado tal que la fabricación ha de interrumpirse con frecuencia para practicar operaciones de limpieza con objeto de evitar que los depósitos estropeen el hilo.
20. En la memoria de la patente norteamericana nº 2.394,519, se ha propuesto ya expulsar la viscosa al interior de un baño coagulante acidulado que contenga un aceite de petroleo emulsionado, insoluble en el líquido, y que forme un barro con las impurezas del líquido coagulante y tienda a impedir la
25. formación de depósitos perjudiciales, no solo en y sobre las boquillas sino tambien en los demás elementos del aparato. En la memoria de la patente norteamericana Nº 2.326.150, se ha propuesto almacenar el hilo continúa pero
30. temporalmente en forma de una hélice en condiciones tales que las substancias tiendan a depositarse en el dispositivo de avance del hilo en forma de incrustaciones, impidiéndose la formación de estas por tratamiento del hilo, en el dispositivo de avance del mismo, con una substancia oleaginosa.
35. En la memoria de la patente Española nº 186.948, se describe un procedimiento para la fabricación de hilos y filamentos artificiales partiendo de viscosa, en el que el baño coagulante o un líquido de tratamiento que contiene ácido sulfúrico una o más sales metálicas y un aceite, contiene tambien un
40. agente emulsionador para el aceite, que comprende un éter

198965

27 JUL



45. poliglicólico obtenido haciendo reaccionar de 2 a 12 mols. de óxido de etileno con 1 mol. de un alcohol graso de cadena lineal que no tenga menos de 10 átomos de carbono en la cadena. En la memoria de la patente española nº 187.082 se describe un procedimiento para la fabricación de hilos y filamentos artificiales partiendo de viscosa, en el que el hilo, después de abandonar el baño coagulante, se trata con un aceite que contenga un compuesto soluble en aceite y de catión activo.

50. El objeto de este invento es facilitar más aún la obstrucción a la formación de depósitos pétreos en las guías, apoyos o dispositivos de avance del hilo, y realizar la lubricación de éste durante su fabricación.

55. Este invento comprende un procedimiento para la fabricación de hilos artificiales, partiendo de viscosa, expulsando ésta al interior de un baño coagulante acuoso que contiene un ácido y una o más sales metálicas, en el que el hilo, después de salir del baño coagulante, se trata con una solución de un aceite que contenga un éster poliglicólico de un ácido graso de cadena lineal con no menos de 11 átomos de carbono en la molécula, o un éter poliglicólico obtenido haciendo reaccionar de 2 a 10 mols. de óxido de etileno con una mol. de un alcohol graso de cadena lineal que no tenga menos de 10 átomos de carbono en la cadena.

65. Además del éster poliglicólico o del éter de poliglicol, la solución de aceite puede contener también un compuesto soluble en aceite y de catión activo. En la denominación "compuesto de catión activo" se incluye un compuesto que es por sí mismo catión-activo, o un

70.



- compuesto que, después de ponerse en contacto con un ácido, por formación de sal dá lugar a un compuesto de catión activo; el hilo arrastra ácido suficiente del baño coagulante para dar lugar a la formación de sal, pero, si se desea, puede tratarse el hilo con un líquido acuoso de preparación que contenga ácido. La denominación "líquido de tratamiento o de preparación" significa un líquido que se aplica al hilo después de retirarse éste del baño coagulante.
75. El tratamiento con la solución de aceite se realiza en el hilo, con preferencia antes de la aplicación de un líquido acuoso de tratamiento que contenga ácido sulfúrico y una o más sales metálicas. Si se desea, la solución de aceite de acuerdo con este invento, puede aplicarse al hilo antes y también después de la aplicación de un líquido acuoso de tratamiento.
80. Este invento puede usarse convenientemente en un procedimiento en el que los hilos, después de abandonar el baño coagulante acuoso, se tensan mientras se hallan sumergidos en un baño acuoso de ácido diluido, caliente, por ejemplo tal como se describe en la memoria de la patente Inglesa nº 467.500. Con tales procedimientos, el tratamiento con la solución de aceite se aplica preferiblemente antes de que el hilo penetre en el baño de ácido acuoso diluido y caliente. Además de aplicar la solución de aceite directamente al hilo, puede ser conveniente añadir una cantidad de la solución de aceite al recipiente de conservación que contiene el baño acuoso de ácido diluido y caliente. La cantidad de solución de aceite añadida, puede ser del orden de 10 gramos por kilogramos de hilo hilado. Las impurezas de azufre se acumulan en forma de barro blando en
- 85.
- 90.
- 95.
- 100.

198965

27 JUL



el recipiente de almacenaje.

105. Al aplicar el procedimiento de este invento, la solución de aceite se deja preferiblemente gotear sobre el hilo, mientras éste pasa por encima de un apoyo o de un dispositivo de avance, por ejemplo, una fileta de avance del hilo. La tendencia que puede presentar la solución de aceite a obstruir los tubos de goteo por medio de los cuales se aplica, puede eliminarse manteniendo la solución caliente, por ejemplo, a una temperatura de 40 a 50° C. en el recipiente de almacenaje, y eliminando cualesquiera impurezas sólidas por filtración o colado de la solución durante su paso desde el depósito de almacenaje a los tubos de goteo.

115. Aunque en la práctica, por razones económicas y para utilidad general, el aceite empleado es un aceite mineral tal como el conocido con el nombre de "aceite blanco" la denominación "aceite" se utiliza en esta Memoria para abarcar aceites lubricantes minerales o aceites grasos no-secantes, por ejemplo aceite de oliva, o ceras líquidas tal como aceite de esperma.

120. Los ésteres o éteres poliglicólicos usados de acuerdo con este invento, han de ser completamente solubles en el aceite, y, además, han de poder emulsionar el aceite en presencia del ácido sulfúrico y de las sales metálicas arrastradas por el hilo desde el baño coagulante, o aplicadas al hilo desde los líquidos acuosos de tratamiento. Son ejemplos de ésteres poliglicólicos adecuados, el laurato triglicólico y el oleato tetraglicólico. Entre los ejemplos de éteres poliglicólicos apropiados figuran el lauril-éter triglicólico y el cetil-éter pentaglicólico.

125.

130.



Los ejemplos de compuestos adecuados solubles en aceite y de catión activo que pueden usarse en la aplicación del procedimiento a que este invento se refiere, pueden escogerse de las clases siguientes:

135.

1 - Productos de condensación de la fórmula general:  $R - CO - (NHC_2H_4)_n - NH_2$  en la que R es un grupo hidrófobo de cadena lineal con no menos de 10 átomos de carbono en la cadena, y  $n$  es un entero de 1 a 5. Estos compuestos se obtienen condensando un

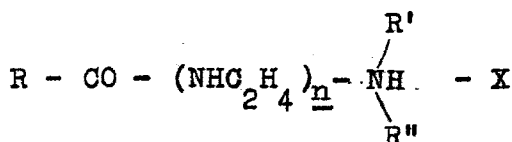
140.

ácido graso de cadena lineal con una poliamina alifática, por ejemplo, condensando 1 mol. de ácido oléico, esteárico o palmítico, o una mezcla de estos ácidos, con 1 mol. de dietileno-triamina, trietileno-tetramina o pentaetileno-hexamina, o una mezcla de las poliaminas, a unos 180° C. durante tres horas.

145.

2 - Productos de condensación de la fórmula general:

150.



en la que R es un grupo hidrófobo de cadena lineal con no menos de 10 átomos de carbono en la cadena,  $n$  es un entero de 1 a 5,  $R'$  y  $R''$  son grupos alcohol, por ejemplo grupos metilo o etilo, X es un anión, por ejemplo  $Cl^-$ ,  $Br^-$  o  $HSO_4^-$ . Estos productos de condensación pueden obtenerse alcoholando los productos de condensación de ácidos grasos de cadena lineal y poliaminas alifáticas tal como se indica en la clase 1, por tratamiento con un haluro alcohólico o un

155.

160.

198965

27 JUL 1965

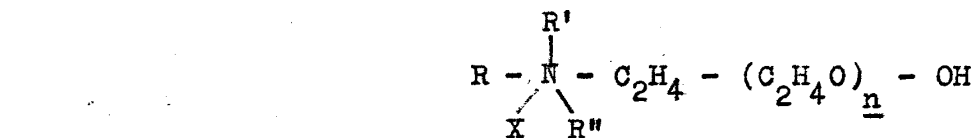


sulfato dialcohílico, por ejemplo, sulfato dimetílico o dietílico, a unos 162 C.

165. 3 - Productos de condensación obtenidos haciendo reaccionar un ácido graso de cadena lineal con no menos de 10 átomos de carbono en la cadena, por ejemplo ácido esteárico, con una alkanolamina, por ejemplo, mono-etanolamina, y también los productos obtenidos haciendo reaccionar esos productos de condensación con un óxido alquilénico, por ejemplo óxido etilénico, a condición de que la proporción de óxido de etileno se restrinja de modo que se conserven las proporciones de solubilidad en aceite.

170. 4 - Productos de condensación obtenidos haciendo reaccionar una amina alifática primaria de cadena lineal, por ejemplo octadecilamina, con un óxido alquilénico, por ejemplo óxido de etileno, hasta que se forma un producto que sea precisamente dispersable en agua.

175. 5 - Productos de condensación obtenidos haciendo reaccionar una amina alifática primaria de cadena lineal con óxido de etileno y alcoholando el producto obtenido, por tratamiento con un haluro alcohílico o sulfato dialcohílico, por ejemplo, con sulfato dimetílico o dietílico. La fórmula general de los productos de condensación obtenidos, es:



185. en la que R es un grupo hidrófobo de cadena lineal con no menos de 10 átomos de carbono, R' y R'' son

190.

27 JUL.



195. grupos alcohilo , X es un anión, por ejemplo  $\text{Cl}^-$  ,  $\text{Br}^-$  o  $\text{HSO}_4^-$  , y  $n$  es un entero de 1 a 20; el valor de  $n$  depende de la longitud de la cadena de R y es necesario el aumento del valor de  $n$  ante un aumento de la longitud de la cadena de R, con objeto de obtener un producto soluble en aceite; por ejemplo, cuando R tiene 12 átomos de carbono,  $n$  es 1 o 2, y cuando R tiene 16 átomos de carbono,  $n$  es de 5 a 7.

200. En la fabricación de hilos artificiales de viscosa de denier elevado, por ejemplo un hilo de denier 1,180, con 500 filamentos , la formación de depósitos pétreos en los elementos de la máquina de hilar con los que el hilo se pone en contacto inmediatamente después de abandonar el baño coagulante, es especialmente rápida, de modo que tiene un valor especial el tratamiento del hilo en el primero y  
205. segundo apoyos o dispositivos de avance de aquel, con la solución de aceite de acuerdo con este invento.

El procedimiento a que este invento se refiere resulta especialmente útil en el proceso de hilado continuo en el que el hilo se retira del baño coagulante acuoso y se somete sin solución de continuidad alguna a varios tratamientos en líquido y al secado y arróllado en un paquete . Cada tratamiento en líquido se lleva a cabo mientras el hilo pasa a lo largo de uno o más dispositivos  
210. de sujeción y avance del mismo, por ejemplo filetes o devanaderas de avance de dicho hilo. Haciendo gotear la solución de aceite de acuerdo con este invento sobre la primera devanadera de avance del hilo cerca del punto en el que el hilo penetra en la devanadera y además, con  
215. preferencia, haciendo gotear una nueva cantidad de solución  
220.

198965



de aceite sobre la segunda devanadera, las impurezas permanecen blandas y son arrastradas por el movimiento del hilo y los líquidos de tratamiento. Consiguientemente, las devanaderas de avance del hilo permanecen prácticamente libres de depósitos pétreos que ejercerían una acción perjudicial sobre el hilo y precisarían además operaciones de limpieza frecuentes, y difíciles.

Los ejemplos siguientes aclaran este invento; los porcentajes y partes con en peso.

230. EJEMPLO 1 - Se expulsó viscosa, con presión, a través de una boquilla de chorros múltiples, al interior de un baño coagulante acuoso que contenía 10% de ácido sulfúrico, 18% de sulfato sódico y 1% de sulfato de cinc. Se extrajo el hilo del baño coagulante y se hizo pasar sobre el extremo de admisión de una devanadera de avance de aquel, en la que se trató inmediatamente dejando gotear sobre él, a razón de 0,3 cc. por minuto, una solución al 5% de oleato de tetraglicol en un aceite lubricante mineral poco denso, empleando un chorro capilar. El hilo se hizo pasar a una
235. segunda devanadera de avance del mismo en la que se trató con un nuevo goteo de aceite idéntico al aplicado a la primera devanadera de avance. Además, el hilo se roció con un líquido acuoso de tratamiento que contenía 1,5% de ácido sulfúrico, 5% de sulfato sódico y 0,2% de sulfato
240. de cinc. El goteo de aceite aplicado a las devanaderas primera y segunda, impidió la formación de depósitos duros en las mismas.
245. EJEMPLO 2 - Se preparó hilo de rayón viscosa, del modo descrito en el Ejemplo 1, pero en lugar de la solución de oleato tetraglicólico en aceite, se empleó para tratar el hilo
- 250.

198965

27 JUL



255. una solución de 3% de lauril-éter triglicólico en un aceite lubricante mineral de baja viscosidad, en la proporción de 0,5 cc. por minuto. Las gotas de aceite impidieron la formación de depósitos duros en todas las partes de aparato con las que el hilo se puso en contacto después de abandonar el baño coagulante, aun en el caso de hilos de denier elevado, por ejemplo, de denier 1.650 o 2.200.

260. EJEMPLO 3 - Por medio de una devanadera de avance del hilo se extrajo del baño coagulante acuoso hilo de rayón viscosa. Sobre el hilo, al pasar por la devanadera, se hizo gotear, a razón de 0,2 cc. por minuto, una solución de aceite blanco que contenía 2,5% de cetil-éter-tetraglicólico y 1% de laurato  $\beta$ -dietilamino-etílico. El hilo se hizo pasar a través de un baño ácido, acuoso, diluido y caliente que  
265. contenía de 0,5 a 4% de ácido sulfúrico, de 1% a 12% de sulfato sódico y de 0% a 1,5% de sulfato de cinc y se sometió al tensado, como se describe en la memoria de la patente inglesa nº 467.500. El hilo que salía del baño ácido, acuoso, diluido y caliente, se recibía en una  
270. devanadera de avance del hilo en la que se trataba con un goteo de aceite idéntico al aplicado a la primera devanadera de avance del hilo. La aplicación de las gotas de aceite a las devanaderas primera y segunda impidieron la formación de depósitos sobre ellas y las siguientes;  
275. las impurezas de azufre permanecieron blandas en el baño ácido, acuoso, diluido y caliente y en los líquidos de tratamiento siguientes. El hilo obtenido era de denier 1,650.

280. EJEMPLO 4 - Por medio de una devanadera de avance del hilo, se extrajo del baño coagulante acuoso hilo de rayón

198965

27 JUL 1931



- viscosa. Sobre el hilo, al pasar por la devanadera, se hizo gotear, a razón de 0,2 a 0,3 cc. por minuto, una solución de aceite blanco que contenía 2% de cetil-eter triglicólico y 2% de laurato  $\beta$ -dimetilaminoetilico. El hilo se tensó
285. como se describe en la memoria de la patente inglesa Nº 467500, durante su paso a través de un baño ácido, diluido y caliente que contenía de 0,5 a 4% de ácido sulfúrico, de 1 a 12% de sulfato sódico, de 0 a 1,5% de sulfato de cinc, y 10 gramos por kilogramo de hilo hilado de una solución en
290. aceite de la misma composición que la aplicada a la devanadera. El hilo que salía del baño ácido, diluido y caliente, se recibía en una segunda devanadera de avance del hilo en la que se trataba con un goteo de aceite idéntico al aplicado a la primera devanadera de avance del hilo. La solución
295. de aceite se guardaba en un depósito de conservación a una temperatura de 40 a 50º C. y se filtraba durante su paso desde el depósito a los tubos de goteo. La aplicación del goteo de aceite a las devanaderas primera y segunda y la adición de la solución de aceite al baño ácido, diluido
300. y caliente, impidieron la formación de depósitos duros en aquellas partes del aparato con las que el hilo entraba en contacto; las impurezas de azufre permanecieron en estado blando y se acumularon en forma de barro en el depósito de conservación del baño ácido, diluido y caliente. El
305. hilo obtenido era de denier 1,650 con 750 filamentos.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica-
310. das son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto

198965

27 JUL



- no alteren su principio fundamental. Tambien se hace constar que el invento corresponde a una Adición presentada en Inglaterra , con fecha 11 de agosto de 1950, nº 19.986, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los
315. Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Primer Certificado de Adición en España: "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 186.948, concedida en 18 de marzo de 1949, por "PROCEDIMIENTO PARA
320. LA FABRICACIÓN DE HILOS Y FILAMENTOS ARTIFICIALES PARTIENDO DE VISCOSA"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1º.= Mejoras en el procedimiento para la fabricación de hilos y filamentos artificiales partiendo de viscosa, objeto de la patente principal, caracterizadas por expulsarse viscosa al interior de un baño coagulante acuoso que contiene un ácido y una o más sales metálicas, y porque el hilo, después de abandonar el baño de coagulación, se trata con una solución de un aceite que contiene un éster poliglicólico de un ácido graso de cadena lineal con no menos de 11
330. átomos de carbono en la molécula o un éter poliglicólico obtenido haciendo reaccionar de 2 a 10 mols. de óxido de etileno con una mol. de un alcohol graso de cadena lineal con no menos de 10 átomos de carbono en la cadena.
- 2º.= Mejoras , según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque la solución de aceite contiene tambien un compuesto soluble en aceite y catión-activo.
- 335.
- 3º.= Mejoras, segun lo especificado en la reivindicación 1ª o 2ª, caracterizadas porque la solución de
340. aceite se aplica al hilo antes de la aplicación de un líquido

198965

27 JUL



acuoso de tratamiento que contiene ácido sulfúrico y una o más sales metálicas.

345. 4ª.= Mejoras, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la solución de aceite se aplica al hilo antes y después de la aplicación del líquido acuoso de tratamiento.

350. 5ª.= Mejoras, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizadas porque la solución de aceite se aplica al hilo antes de que este se someta a tensión en un baño ácido, diluido y caliente.

6ª.= Mejoras, según lo especificado en la reivindicación 5ª, caracterizadas porque la solución de aceite se añade también al baño ácido, diluido y caliente.

355. 7ª.= Mejoras, en el objeto de la patente principal, caracterizadas porque se expulsa de modo continuo viscosa al interior de un baño coagulante y por someter el hilo así formado, sin solución de continuidad alguna, a una serie de tratamientos y al secado y enrollado en un paquete, y porque el hilo después de salir del baño coagulante se trata con una solución de un aceite que contiene un éster poliglicólico de un ácido graso de cadena lineal con no menos de 11 átomos de carbono en la molécula, o un éster poliglicólico obtenido haciendo reaccionar de 2 a 10 mols. de óxido de etileno con una mol. de un alcohol graso, de cadena lineal con no menos de 10 átomos de carbono en la cadena.

370. 8ª.= Mejoras, según lo especificado en la reivindicación 7ª, caracterizadas porque la solución de aceite contiene también un compuesto soluble en aceite y catión-activo.

27 JUL



9a.= Mejoras, segun lo especificado en la reivindicación 8a, caracterizadas porque la solución de aceite contiene cetil-éter tetraglicólico y laurato beta-dietilamino-  
etílico.

375.

10a.= Mejoras segun lo especificado en la reivindicación 1a, substancialmente tal como se describe en la presente memoria , y con referencia a los ejemplos anteriores.

380.

11a.= Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 186.948 concedida en 16 de marzo de 1949, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE HILOS Y FILAMENTOS ARTIFICIALES PARTIENDO DE VISCOSA"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

385.

Madrid,

27 JUL. 1954

COURTAULDS , LIMITED.

P.P.de J.GOMEZ ACEBO y MODET