

203136

F - 9.944.-

AKU 675/16951.-

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**



23 ABR

203136

23 ABR. 1952

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

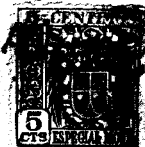
por VEINTE años

a nombre de ALGEMENE KUNSTZIJDE UNIE N.V. entidad
holandesa, establecida en Velperweg 76, Arnhem,
Holanda,

por: " UN PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LAS PROPIEDADES
DE LA CELULOSA REGENERADA ".-

El presente invento se refiere al tratamiento de
materiales textiles celulósicos, y más particularmente a un
nuevo método de mejorar la resistencia al encogimiento o me-
5 jor dicho, la estabilidad dimensional, la resistencia en hú-
medo y otras propiedades de los mismos.-

Las telas tejidas, de punto o fabricadas de otro



modo a partir de hilos celulósicos de celulosa regenerada se caracterizan por su pronunciado encogimiento en los lavados reiterados. Además, estos materiales poseen una resistencia en húmedo que es apreciablemente menor que la resistencia en seco. Para vencer estas características indeseables, se han propuesto muchos métodos de tratar el hilo o el tejido hecho con él.-

Además de las diversas mejoras en la estabilidad dimensional y en las propiedades de resistencia en húmedo obtenidas por estos diferentes tratamientos, se han logrado a menudo mejoras en propiedades textiles asociadas, tales como resistencia a la formación de arrugas, resistencia a la abrasión, tacto, y similares. El tratamiento ideal, por supuesto, sería uno que efectuara los resultados deseados para todas estas diversas propiedades sin comunicar efectos posteriores indeseables al material. Sin embargo, aunque algunos tratamientos dan resultados excelentes en un aspecto, pueden menoscabar realmente otras propiedades o comunicar al material características indeseables.-

Con respecto a la celulosa regenerada, especialmente cuando está preparada por el procedimiento de la viscosa, uno de los problemas más importantes es el de la estabilidad dimensional. Aunque se sabe que un tratamiento con glioxal tal como el descrito en la Patente norteamericana número 2.436.076 puede usarse ventajosamente para hacer que los materiales sean más resistentes al encogimiento, se produce una pérdida de tenacidad inherente y una disminución en los alar-



5 gamientos en húmedo y en seco. Una explicación de esta reducción en el alargamiento es que los enlaces transversales que se forman entre las macromoléculas de celulosa adyacentes son tan cortos que la estructura resultante es demasiado rígida. Así, puede verse que aun cuando el tratamiento con glioxal es satisfactorio para reducir el grado de encogimiento, produce también un cambio indeseable en las propiedades físicas del tejido que se está tratando.-

10 Por consiguiente, un objeto de este invento es el de crear un método perfeccionado para el tratamiento de materiales celulósicos por el cual la tendencia de estos materiales a encoger al ser mojados se reduce de modo marcado mientras que, al mismo tiempo, no se perjudican las propiedades físicas del material así tratado.-

15 Un objeto específico de este invento es el de tratar materiales celulósicos con una solución diluída, débilmente ácida, de un dialdehído de cadena larga, que tiene con preferencia cuatro átomos de carbono entre los dos átomos de carbono terminales.-

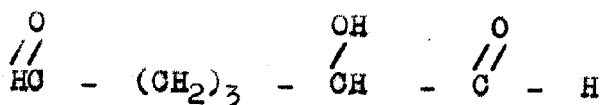
20 La manera en la cual estos y otros objetos y detalles del invento se consiguen, aparecerá con más detalle por la siguientes descripción.-

25 El dialdehído que se emplea en la práctica de este invento, se disuelve primero en un disolvente acuoso al cual se añade un ácido orgánico débilmente ionizable, tal como ácido oxálico, para que sirva como catalizador. El material textil de celulosa regenerada, en forma de filamentos o teji-



do, se trata luego por impregnación con esta solución, secando a una temperatura menor que el punto de ebullición del agua, cociendo a una temperatura superior al punto de ebullición del agua.-

5 Un dialdehido satisfactorio es el α -hidroxiadialdehido, que puede representarse como sigue:



10 La solubilidad de la forma comercial de este dialdehido particular en agua no es bastante alta para dar soluciones del orden de 10%, pero esta dificultad puede vencerse usando un disolvente de aproximadamente 2/3 de agua y 1/3 de dioxano.-

15 Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar el presente invento:

EJEMPLO 1.-

20 Se devanaron a mano madejas de 450 metros desde una torta sin secar de hilo de rayón de viscosa de 150/40 sin secar. El hilo sin secar se empleó por dos razones:

1) la celulosa regenerada sin secar está todavía en "estado de gel" y es más reactiva que después de secar, y

25 2) éste sería un punto de aplicación lógico para incorporación en el proceso de la viscosa para la producción de tortas.-

Se preparó una solución de tratamiento que contenía



aproximadamente 8% de γ -hidroxiadipaldehído y 0,6% de ácido oxálico (catalizador) mezclando 147 grs. de una solución acuosa al 55% de γ -hidroxiadipaldehído con 300 mls. de dioxano y diluyendo este hasta un volumen total de 1000 mls. con agua que contiene 6 grs. de ácido oxálico como catalizador. El dioxano impidió la precipitación de un material blanco gomoso cuando se diluye con agua.-

Las madejas húmedas se impregnaron durante 5 minutos en esta solución de tratamiento a 50 - 60° C., se centrifugaron durante cinco minutos, y se secaron durante 1 hora a 50 - 55° C. Las madejas tratadas secas, se cocieron luego durante los tiempos y a las temperaturas mostradas a continuación, después de lo cual se lavaron en una solución de jabón al 0,25% y Na_2CO_3 al 0,1% a 70° C., se enjuagaron hasta que estuvieron libres de jabón y álcali, se sumergieron en una emulsión de apresto al 1%, se centrifugaron de nuevo, y finalmente se secaron 1 hora a 50 - 55° C. Después de acondicionamiento, las madejas se pasaron a carretes y se ensayaron para la resistencia en seco y en húmedo y para el alargamiento:

Los resultados fueron como sigue:

Muestra.	Cocción.		Propiedades.				
	Nº	Tempª	Tiempo	Resist. en seco	Resist. en húmedo	Alarg. en seco	Alarg. en húmedo
25	1		control	177	92	21,7	30,4
	2	110° C	4 min.	199	113	15,6	15,2
	3	120° C	3 min.	200	119	17,6	18,2

203136



EJEMPLO 2.-

Madeiras de hilo de rayón de viscosa se trataron en la misma forma que se ha descrito en el Ejemplo 1 salvo en que las concentraciones del α -hidroxiadipaldehído y el ácido oxálico se variaron como se muestra a continuación. El tratamiento de cocción duró 3 minutos a 120° C.

Los resultados fueron como sigue:

	<u>Solución de tratamiento.</u>			<u>Propiedades.</u>			
	Muestra	Aldehído	Ac. oxálico	Res. seco	Res. húmedo	Alarg. seco	Alarg. húmedo
10	1	0	0,60	145	58	14,6	13,4
	2	3	0,23	189	97	17,9	17,9
	3	4	0,30	197	107	17,8	18,6
	4	6	0,45	203	109	16,8	16,4
15	5	8	0,60	206	114	16,3	16,3
	6	10	0,75	199	105	15,1	15

EJEMPLO 3.-

Una serie de madejas se trataron en una forma similar a la del Ejemplo 2 salvo en que se usó un tratamiento de cocción de 4 minutos a 110° C. Los resultados fueron como sigue:

	<u>Solución de tratamiento.</u>			<u>Propiedades.</u>			
	Muestra	Aldehído	Ac. oxálico	Res. seco	Res. húmedo	Alarg. seco	Alarg. húmedo
25	1	0	0,60	158	57	15,2	13,3
	2	3	0,23	191	104	15,4	17,1
	3	4	0,30	193	102	15,8	15,7

203136



4	6	0,45	188	105	15,1	15,5
5	8	0,60	202	113	15,1	14,5
6	10	0,75	198	106	15,5	14,6

EJEMPLO 4.-

Una serie de madejas se trataron en una forma similar a la del Ejemplo 1º, salvo en que se empleó una solución de tratamiento de glioxal en comparación con el γ -hidroxiadipaldehído. Estas soluciones de glioxal se prepararon de acuerdo con las enseñanzas de la Patente norteamericana número 2.436.076, Ejemplos 2, 4 y 6. Así, las tres soluciones que se usaron contenían 180, 120 y 90 mls/L de una solución de glioxal al 30%, que en gracia a la conveniencia se designaron con A, B y C, respectivamente. Para dar una comparación entre las condiciones de cocción para estas soluciones particulares y las condiciones de cocción utilizadas con la solución de tratamiento de γ -hidroxiadipaldehído, se cocieron dos madejas para cada una de las soluciones de glioxal. Una se coció de acuerdo con las condiciones especificadas, mientras que la segunda se coció a 115º C. durante 3 1/2 minutos.-

Los resultados se dan en la Tabla siguiente:

209138

23A



Muestra	Solución de tratamiento				Propiedades físicas.			
	Neactivo	Catalizador	Tiempo	Temperatura	Res. sec.	Res. húmedo	Alarg. seco	Alarg. húmedo
1	control	no tratada			189	89	20,9	24,6
2	A-glioxal	0,3% ácido bórico. 0,6% ácido oxálico	5 min.	138º C	152	84	12,5	11,6
3	B-glioxal	0,6% ácido oxálico	5 min.	126º C	163	82	15,2	14
4	O-glioxal	1% ácido oxálico	5 min.	149º C	131	72	9,1	9,1
5	A-glioxal	0,3% ácido bórico 0,6% ácido oxálico.	3 1/2m.	115º C	184	87	18,8	18,2
6	B-glioxal	0,6% ácido oxálico.	3 1/2m.	115º C	184	87	15,9	20,5
7	O-glioxal	1% ácido oxálico.	3 1/2m.	115º C	186	86	19,8	20,8
8	18% de aditivo paldénido	0,6% ácido oxálico.	4 min.	110º C	202	113	15,1	14,5

W U M P L O 5.-

Una serie de madejas se trataron con V -hidroxialdihidrido en una forma similar a la del ejemplo 1º. Para concentraciones de dialdéhidido al 6% y 8%, las madejas se trataron con concentraciones de catalizador de ácido oxálico de 0,3, 0,6 y 1%. Para cada variación, se usaron dos condiciones de cocción, de 4 minutos a 110º C y de 3 minutos a 120º C.-

Los resultados fueron como sigue:

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

203136



23 AND

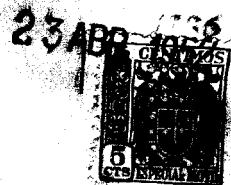
Concentración

Propiedades físicas

Muestra	Dialdehído	Catalizador	Hinchazón.	Res.seco	Res.húmedo	Al.seco	Al.húmedo
1	control, no tratada con 4 min. cocción a 110° C.		101%	181	89	20,9	29,1
2	8%	0	98	195	97	19,6	21,9
3	6	0,3%	84	199	105	17	16
4	8	"	86	203	112	17	17,5
5	6	0,6	83	202	103	16,8	15,8
6	8	"	83	199	106	15,7	15
7	6	1	81	197	99	16	14,3
8	8	"	80	199	103	16,2	15
con 3 min. cocción a 120° C.							
9	6%	0,3%	87	194	99	16,6	14,6
10	8	"	91	189	109	15,7	16,4
11	6	0,6	90	197	100	16,5	14,7
12	8	"	81	195	101	15,4	14,1
13	6	1	80	182	91	14,8	13,4
14	8	"	80	193	101	15,4	14,2

EJEMPLO 6.-

Una serie de madejas se trataron como se ha descrito en el Ejemplo 12, con una solución al 8% de α -hidroxidiadipaldehído. Los catalizadores ácidos orgánicos usados fueron el ácido oxálico, el ácido adipico, y el ácido succí-



nico. Las muestras se cocieron 4 minutos a 110° C.-

Los resultados fueron como sigue:

Muestra	Catalizador	pH	Mincha zón.	Propiedades físicas			
				Res.seco	res.hú- medo	AL seco	AL hú- medo
1	control		106	195	97	22	28,6
2	0,3% ác. oxálico	1,98	86	203	112	17	17,5
3	0,35% ác. adípico	3,44	111	191	94	21,6	25,9
4	0,70% ác. adípico	3,33	107	189	96	21,7	26,6
5	1,16% ác. adípico	3,25	99	192	97	19,2	21,7
6	0,28% ác. succínico	3,30	108	191	91	19,7	22,6
7	0,56% ác. succínico	3,18	98	197	101	19,5	22,7
8	0,94% ác. succínico	3,02	110	197	101	20,6	22,9

EJEMPLO 7.-

Una torta de hilo de rayón de viscosa de 150/40 deniers que había sido purificada a fondo, pero no secada, se empleó como reserva de alimentación, desde la cual se retiraron cortas longitudes de hilo, se hicieron pasar por una solución de tratamiento, se recogieron sobre una bobina metálica, y se secaron a 50° C.-

Se emplearon tres soluciones de tratamiento separadas, (A) agua, (B) una solución al 8% de α -hidroxiadipaldehído como se ha descrito en el Ejemplo 1º, y (C) una solución del glioxal, como se especificó en el Ejemplo 4º, de la Patente norteamericana número 2.436.076, en que 120 mls. de glioxal 30% y

23 ABR 1961

6 grs. de ácido oxálico se añadieron a 1.000 mls. de agua.

Las soluciones de tratamiento se mantuvieron a 50° C.-

5 El hilo seco de la bobina metálica se coció en las condiciones que se muestran a continuación, después de lo cual se determinaron las propiedades físicas y el encogimiento residual, con los resultados siguientes:

Muestra	Solución de tratamiento	Cocción Tiempo-Temp	Propiedades físicas.				Encogimto
			Res. peso	Res. humo	Al.seco	Al.humo	
1	A		191	78	11,1%	17,6%	4,6%
10 2	B	3 min 120° C	207	102	10,5	14,6	3,6
3	B	6 min 120° C	206	107	9,9	14,8	3,4
4	C	5 min 126° C	192	81	10,7	17,2	4,6
5	C	8 min 126° C	188	82	10,7	16,4	4,2

15

EJEMPLO 8.-

15 Madejas de hilo 150/40 se trataron con una solución al 8% de γ -hidroxiadipaldehído, como se ha descrito en el Ejemplo 19. Con este hilo se hizo un trozo de tubo de punto entre dos secciones de hilo normal sin tratar de los mismos deniers. Se intentó hacer una sección de punto correspondiente con hilo que había sido tratado con glioxal como se ha descrito en el Ejemplo 42, muestra 2, pero este último hilo era demasiado quebradizo para poder tejerlo a punto, y por consiguiente, no pudo emplearse para la comparación. La contracción de los hilos normal y de muestra se ilustra como sigue:

20

25



Muestra	Concentración		
	Largo	Ancho	Superf.
Sin tratar	9,2%	17,5%	25 %
Tratado	4 %	13 %	16,5%

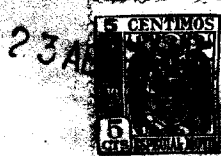
EJEMPLO 9.-

10 Se hizo una comparación entre una solución al 8% de \checkmark -hidroxiadipaldehído y una solución de glioxal, como se ha descrito en el Ejemplo 29, de la Patente norteamericana número 2.436.076, en cuanto a la propiedad de reducir el encogimiento de una tela tejida. La tela empleada fué un rayón de Fuji con las siguientes características:

15 Construcción 114 x 68
 Ancho. 115 cm.
 Urdimbre filamento rayón 100/60.
 Trama. rayón hilado 30/1.

20 En cada trozo de tela se marcaron dos rectángulos concéntricos con una tinta textil resistente al lavado. Cada trozo se trató luego como sigue:

- a) Lavado a mano en una solución caliente de jabón 0,25%, enjuagado en agua caliente, y exprimido el exceso de agua, y luego
- 25 b) impregnado durante 15 minutos en la solución de tratamiento a 70° C, y expresión a mano;
- c) la tela húmeda se estiró a sus dimensiones originales sobre un armazón secador y se secó a fondo a 50° C;



d) la tela seca se retiró del marco y se cocció para "fijar" el aldehído, y luego

5 e) lavado a mano en una solución caliente (50° C) que contenía 0,25% de jabón y 0,1% de Na_2CO_3 , enjuagado a fondo en agua caliente, y secado en estado relajado sin tensión, sobre una tela metálica horizontal.-

10 f) Finalmente, la muestra seca, encogida, se planchó (evitando cualquier movimiento de deslizamiento de la plancha), y la superficie de referencia se midió de nuevo a $\pm 0,8$ mm. en 10 puntos en cada dirección. Entonces se calculó el encogimiento después del primer lavado.-

15 El lavado, el secado y la medición, como se mencionan en e) y f) arriba, se repitieron varias veces a fin de descubrir cualquier encogimiento progresivo en el lavado reiterado.-

Las soluciones de tratamiento y las condiciones de cocción empleadas sobre las muestras en b) y d) citadas fueron:

Muestra	Solución de tratamiento	Cocción.	
		Tiempo	Temperatura
1	control, saturada con agua solamente y secada sobre el marco		sin cocer
2	120 mls. de glioxal 30% y 6 grs. de ácido oxálico diluído a 1 litro con agua	5 min.	126° C
3	147 grs. de -hidroxiadipaldehído 55%, 6 grs. de ácido oxálico, y 300 mls. de dioxano a 1 litro con agua	3,5 min.	115° C

Después de las mediciones finales del encojimiento, se hicieron ensayos duplicados de resistencia a la rotura y de alargamiento total, sobre la urdimbre y sobre la trama de cada muestra, usando tiras de ensayo cortadas exactamente a 2,5 cm. de anchura. Como quiera que estas muestras habían encojido en diferentes magnitudes, tenían diferentes títulos de hilo y, por consiguiente, resistencias inherentes diferentes, además del posible efecto químico del tratamiento con aldedido. Cada valor de la resistencia se corrigió en cuanto al efecto del aumento en el título de los extremos del hilo, debido al encojimiento.-

Los resultados se dan en la Tabla II.

PARA II.

Muestra	Tratamiento				Resistencia.				Alargamiento	
	1er lavado	2º lavado	3er lavado	4º lavado	Resistencia Urd.	Resistencia Trama	Calculada Urdimbre	Calculada Trama	Urd.	Trama
	Urd. Trama	Urd. Trama	Urd. Trama	Urd. Trama	Urd. Trama	Urd. Trama	Urd. Trama	Urd. Trama	%	%
1	Agua	Agua	Agua	Agua	27.5	20.5	24.5	23.5	57	29
2	Gloral	Gloral	Gloral	Gloral	20.5	21.5	21	18.5	33	24
3	hidro-clorhidrato	hidro-clorhidrato	hidro-clorhidrato	hidro-clorhidrato	23	23	22	20.5	34	20

x Cálculos basados sobre las dimensiones originales.

xx Resistencia a la rotura en Kgs. por tira de 2,5 cm. Calculada sobre la base de la tela original por corrección del encojimiento.-



23

E J E M P L O 10.-

Una serie de muestras se trataron en un método similar al del Ejemplo 9^o, salvo en que:

5 1) la tela se relajó durante el tratamiento a fin de evitar cualquier debilitamiento de las fibras por la tensión excesiva que había sido necesaria para devolver el tejido húmedo a las dimensiones originales;

10 2) Se extrajo el agua de la tela después del tratamiento con aldehído, como se había hecho en el tratamiento del hilo. Esto se hizo de modo que el contenido real de aldehído fuera más comparable con el del hilo tratado.-

Los resultados se dan en la Tabla siguiente:

Muestra	Resistencia a la rotura (1)				Alargamiento			
	Urdimbre		Trama		Urdimbre		Trama	
	Seco	húmedo	Seco	húmedo	Seco	húmedo	Seco	húmedo
1-control	25,8	9,2	22,4	12,65	43%	46%	28%	28%
2-Glioxal	12,7	7,4	10,4	6,35	30	24	14	14
3- γ -hidroxiadipaldehído.	20,05	12	15,55	11,15	41	31	20	19

(1) corregida en el aumento en el título de los extremos del hilo debido al encogimiento.-

25 Por lo que antecede puede verse que en la forma preferida de este invento, el rayón de viscosa es tratado con una solución de aproximadamente 8% de γ -hidroxiadipaldehído. Esto



no pretende limitar el alcance de este invento a este compuesto particular, sin embargo, porque se considera también el tratamiento de celulosa regenerada con otros di-aldehidos que tengan cadenas de cuatro átomos de carbono entre los átomos de carbono terminales.-

El modo de aplicar el dialdehido al material puede variarse ampliamente. Es particularmente deseable tratar los filamentos mientras están todavía en estado de "gel", es decir, antes de que se hayan secado una vez. Por consiguiente, el procedimiento tiene una utilidad particular en sistemas para la fabricación continua de hilos de celulosa regenerada, por ejemplo, en un sistema del carácter descrito en la solicitud española número 194.513, en el cual la solución de dialdehido pueden usarse con resultados óptimos en el tubo último del tratamiento y antes del secado. No obstante, este invento puede aplicarse también al tratamiento de tejidos o telas de punto hechos a partir de celulosa regenerada.-

Ha resultado preferible realizar el secado del material tratado a unos 50º C. También es preferible y económico separar mecánicamente cualquier líquido de tratamiento en exceso que pueda quedar sobre el material antes de este secado. La operación de cocción ha resultado tener el mayor éxito a 110 - 120º C. en tiempos de 3 - 4 minutos. Los tiempos de cocción prolongados a las temperaturas de cocción excesivamente elevadas producen una reducción de la resistencia, mientras que una cocción insuficiente fracasa en desarrollar la máxima resistencia mecánica y al encogimiento. Evidente-



mente, los tiempos y temperaturas de cocción son inversamente proporcionales.-

5 Los ejemplos que se han dado anteriormente han mostrado el efecto de tratar celulosa regenerada según es preparada por el procedimiento de la viscosa, pero se considera que podrían ser beneficiados otros tipos de celulosa regenerada, tales como rayón cuproamoniaco.-

10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América con fecha 24 de Julio de 1.951, bajo el número 238.399, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.-

- N O T A -

15 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

20 12.- Un procedimiento para mejorar las propiedades de la celulosa regenerada, que comprende tratar la celulosa regenerada con una solución acuosa que contiene 4-10% de un dialdehído en el cual los átomos de carbono terminales están separados por una cadena de aproximadamente cuatro átomos de carbono y 0,3-1,2% de un catalizador de ácido orgánico, débilmen



te ionizable, secar la celulosa regenerada así tratada a una temperatura menor que el punto de ebullición del agua, y cocer la celulosa regenerada seca a una temperatura por encima del punto de ebullición del agua.-

5 2º.- El procedimiento del punto 1º, en el cual la solución de tratamiento contiene 4 - 10% de \checkmark -hidroxiadipaldehído.-

10 3º.- El procedimiento del punto 1º, en el cual la solución contiene aproximadamente 8% de \checkmark -hidroxiadipaldehído.-

4º.- El procedimiento del punto 1º, en el cual el catalizador de ácido orgánico en la solución de tratamiento es ácido oxálico.-

15 5º.- El procedimiento del punto 1º, en el cual el catalizador de ácido orgánico en la solución de tratamiento es aproximadamente 0,6% de ácido oxálico.-

6º.- El procedimiento del punto 1º, en el cual la celulosa regenerada tratada se seca a una temperatura de unos 50º C.-

20 7º.- El procedimiento del punto 1º, en el cual la celulosa regenerada seca se cuece a una temperatura de 110 - 120º C. durante aproximadamente 3 - 4 minutos.-

25 8º.- El procedimiento de mejorar las propiedades de la celulosa regenerada, que comprende tratar la celulosa regenerada con una solución acuosa que contiene aproximadamente 8% de \checkmark -hidroxiadipaldehído y 0,6% de ácido oxálico, secar a unos 50º C y cocer a 110 - 120º C durante 3 - 4 minu-

203136



tos.-

9º.- Un procedimiento para mejorar las propiedades de la celulosa regenerada.-

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.-

La presente Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.-

Madrid,

23 ABR. 1952

P. A.

Alberto de Elzaburu

Por Poder,

A handwritten signature in cursive script, appearing to read 'Alba', written over a horizontal line.

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**