

203961

P.- 10.013
P. 37069 AD/AA.



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar a nombre de

BRITISH CELANESE LIMITED, entidad británica, establecida en
Celanese House, 22/23 Hanover Square, Londres, Inglaterra,

1er. CERTIFICADO DE ADICION

por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRIN-
CIPAL Nº. 199.405, expedida el 12 de Marzo de 1952,

por: "Un método de producir fibras artificiales".

Este invento se refiere a la producción de ma-
teriales filamentosos artificiales conteniendo pigmentos
blancos o coloreados u otros materiales de efecto. Desde
los primeros días de la industria de los filamentos arti-
5 ficiales varias propuestas han sido hechas para la produc-
ción de filamentos conteniendo materiales de efecto (por
ejemplo: colorantes o pigmentos blancos o coloreados) in-
cluyendo los materiales de efecto en la composición de hi-
latura. Esta última puede consistir, bien en solamento en
10 el material que forma el filamento (como cuando la forma-



ción del filamento se efectúa por simple fusión y expulsión) o bien en una solución capaz de suministrar filamentos por expulsión y fijación, sea por evaporación o por coagulación en líquido. En todas estas propuestas se ha supuesto- suposición confirmada por la práctica- que el éxito dependía de que el material de efecto se hallase en estado de división extremadamente fino y disperso tan uniformemente como sea posible en la composición textil.

El hecho de no haber observado esta precaución ha conducido invariablemente a grandes perturbaciones, tales como la obstrucción de los orificios de hilatura, así como de los filtros que comunmente preceden a tales orificios. También en el caso de la hilatura en seco del acetato de celulosa, por ejemplo se ha considerado siempre necesario liberar los tintes o pigmentos de las materias adventicias usualmente existentes en los productos comerciales, por ejemplo: sales solubles en agua, agentes dispersantes o coloides protectores. La puesta en práctica de tales métodos de producción de filamentos artificiales conteniendo materiales de efecto implica un aumento considerable en el costo de los filamentos finales.

Un nuevo método ha sido ahora descubierto capaz de producir filamentos conteniendo materiales de efecto a partir del material destinado a la formación de tales filamentos y del material de efecto sin recurrir a procedimientos complicados con el objeto de dispersar el material de efecto fino y uniformemente en la composición de



hilatura antes de efectuar la hilatura.

En la solicitud de Patente Número 199.405, presentada el 31 de Agosto de 1951 ha sido descrito un método y aparato para producir productos filamentosos artificiales, partiendo de materiales fusibles capaces de formar filamentos. En particular la memoria describe empujar el material que forma los filamentos en forma pulverizada contra una cara de una placa caliente, en la que se han practicado orificios para la hilatura, de modo que el material pulverizado se funde mediante el calor emitido por dicha placa y abasteciendo continuamente nuevo material a la mencionada placa y retirar material fundido a través de dichos orificios en forma de filamentos.

Se ha descubierto ahora que los productos filamentosos que contienen materiales de efecto pueden ser fácilmente obtenidos sometiendo mezclas de materiales fusibles que forman filamentos, en estado pulverizado, con materiales de efecto también pulverizados al proceso de fabricación de filamentos descrito en la mencionada memoria.

Por tanto, conforme con el presente invento, se obtienen productos filamentosos artificiales que contienen materiales de efecto, a partir de materiales fusibles, capaces de formar filamentos, empujando una mezcla de material formador de filamentos, en estado pulverizado, con el material de efecto, contra una cara de una placa calentada, en la que se han hecho orificios de hilatura.



ra, de modo que el material formador de filamentos se funda mediante el calor emitido por la citada placa y suministrando continuamente nueva mezcla a dicha placa, y retirando la mezcla de material de efecto y de material fundido formador de filamentos a través de los citados orificios en forma de filamentos.

DE esta manera es posible obtener filamentos en los que el pigmento u otro material de efecto se halle lo suficientemente uniforme y finamente distribuido para finalidades comerciales sin necesidad de distribuir primero uniforme y finamente el material de efecto en el material formador de filamentos. Así es posible obtener productos altamente satisfactorios simplemente mediante la mezcla de el material de efecto con el material que forma el filamento, en estado pulverizado en un grado de finura conveniente para poder realizar el proceso productor de filamentos conforme a la susodicha descripción y convirtiendo la mezcla en filamentos mediante el método expuesto en la descripción. Además los pigmentos blancos o coloreados pueden hallarse en la forma de productos comerciales y ser empleados directamente sin ningún tratamiento directo especial para reducir su tamaño de sus partículas o incluso deshacer sus aglomerados. Los pigmentos comerciales pueden simplemente ser mezclados con el material que forma los filamentos de un tamaño conveniente de partículas. En ausencia de cualesquiera operaciones especiales para incorporar o el material de efecto uniformemente

23 JUN. 1952

203961



23 JUN. 1952

a través de las partículas del material que forma los filamentos, se puede garantizar una satisfactoria continuidad de hilatura y obtener productos valiosos.

5 Parece que la acción de los dispositivos de hilatura de la solicitud mencionada antes, es tal que se desmenuzan pequeños agregados del pigmento y este resulta íntimamente entremezclado con el material que forma el filamento en el momento de la expulsión. Teniendo en cuenta los puntos de vista hasta ahora sostenidos sobre la necesidad de un estado de fina subdivisión y perfecta distribución de los pigmentos en la masa de los materiales que forman los filamentos usados para la expulsión en forma de filamentos, es muy de notar que el nuevo proceso arriba bosquejado sea capaz de suministrar productos de satisfactoria uniformidad y con continuidad de hilatura.

10

15

Puede emplearse una escala muy extensa de materiales de efecto de acuerdo con esta invención. Así, el material de efecto puede ser de carácter orgánico u inorgánico y puede tener o no tener afinidad directa para los filamentos cuando se aplica a éstos en baño acuoso.

20

Los que siguen son ejemplo de los materiales de efecto que pueden ser empleados:

1: Pigmentos inorgánicos blancos, por ejemplo: Dióxido de Titanio o Sulfato de Bario por ejemplo para obtener filamentos de escaso brillo.

25

2: Vidrio en polvo o polvo de carborundo, para obtener productos convenientes para finalidades abrasivas.

23 JUN 1952

203961



vas o gel de sílice pulverizada.

3: Pigmentos inorgánicos coloreados, por ejemplo: azul de Prusia, de ultramar, amarillo de cromo u óxido férrico, incluyendo productos comerciales tales como Turkey Red Oxide 5RS (I.C.I.) (Un pigmento de óxido férrico). Este último en particular es muy difícil de utilizar para producir filamentos coloreados por los métodos de hilatura convencionales por causa del tamaño de sus partículas.

4: Pigmentos orgánicos coloreados:

(a) Materias colorantes de tina, por ejemplo: indantrona y sus derivados halogenados flavantrona, dibenzantrona y sus derivados halogenados y aloxi, por ejemplo: la bien conocida dimetoxidibenzantrona y los carbazoles de la serie de la antraquinona. Entre los tintes comerciales de este grupo que pueden emplearse figuran el azul Caledonia (I.C.I.) el amarillo G Paradone (L.S. Holliday) el pardo Caledonia G (I.C.I.) el rojo brillante Caledonia 3B (I.C.I.).

(b) Pigmentos azoicos por ejemplo: los azo colorantes, insolubles en agua, de los Diazo compuestos (libres de grupos formadores de sales) y betanaftol, arilamidas aciloacéticas y arilamidas del ácido 2-3 hidroxinaftoico o los ácidos orto-Hidroxicar-



5
10
boxílicos del antracono, carbazol y las series del
óxido de defenileno. Ejemplos de estas materias co-
lorantes son los de la paracitranilina diazotada o 2-
nitro-4-metil-anilina diazotada y betanaftol; el de
la 2-nitro-4-metil-anilina diazotada y de la anilida
acetoacética; el del aminozotolueno diazotado y el
de la 2:5-dimetoxi-anilida del óxido de 3-hidroxi-2-
carboxi-difenileno; el del 3-nitro-4-amino-anisol dia-
zotado y el del la o-anisida del ácido 2:3-hidroxi-
naftoico. Tintes comerciales de esta clase son el ro-
jo fijo Monolito 2RS y 4RH y el amarillo fijo Monolito
GTS.

15
(c) Pigmentos de ftalocianina, por ejemplo: ftalocianina
libre de metal y ftalocianina cúprica con sus deriva-
dos halogenados.

5: Tintes solubles en agua, por ejemplo: los
tintes ácidos para lana.

20
25
6: Tintes insolubles en agua, poseyendo afi-
nidad directa con el material que forma el filamento y que
es objeto del proceso. Así, en el caso del nylon o aceta-
to de celulosa, pueden emplearse los tintes insolubles en
agua, de las series de azo- nitrodianilaminas o antraquino-
na, comúnmente usados para el teñido de estos materiales.
Ejemplos de tales tintes son los colorantes azoicos del
5-nitro-2-amino-anisol diazotado y la di-metil-anilina,
2:4-dinitro-difenilamina, la 1-amino-2-metil-antraquinona
y los tintes que se obtienen por la acción de una mezcla de
metilamina y mono-etanolamina sobre leucoquinizarina.



Los pigmentos o tintes coloreados pueden ser empleados en general, como productos comerciales, sin tratamiento especial. Pueden ser simplemente mezclados con el material que forma el filamento reducido a polvo.

5 La proporción del material de efecto empleado puede variar desde una proporción sumamente pequeña -por ejemplo: 0,5% o menos -hasta amplias proporciones como 10% o más, basadas sobre el peso del material que forma el filamento. En general, en el caso de emplear un pigmento coloreado es muy raras veces necesario el exceder la proporción de 5% para obtener filamentos de natices muy fuertes. Tam-
10 bién, si se usa dióxido de titanio para obtener productos de escaso brillo, pueden obtenerse satisfactorios resultados con 1-3% de acuerdo con el grado en que necesita ser
15 reducido el brillo.

Ha sido observado, sin embargo, que cuando se usan orificios de hilatura de menos de unos 0,5 mm de diámetro, unos pocos pigmentos- notablemente, el negro de humo de muy pequeño tamaño de partícula y en menos extensión,
20 los pigmentos de ftalocianina tienden a producir una insatisfactoria hilatura si se utilizan en proporciones dentro de las cifras superiores arriba indicadas. Por tanto, cuando se emplean tales pigmentos bajo estas condiciones, debe cuidarse de que la proporción no sea tan alta como para conducir a una hilatura insatisfactoria; así, en el caso de ne-
25 gro de humo finamente dividido es indeseable que la proporción exceda grandemente del 0.5%; o también, en el caso de



los pigmentos de ftalocianina, la proporción se mantiene ventajosamente por debajo aproximadamente del 2.5%.

5 Para obtener filamentos que contengan materiales de efecto de acuerdo con esta invención, el material de efecto puede ser mezclado con el material que forma el filamento de conveniente tamaño de partícula e hilar la mezcla por ejemplo en el aparato que comprende una placa calentada taladrada por un grupo de orificios y un pisón vibratil adaptado para empujar el material para ponerlo en contacto intermitente con la placa taladrada conforme se ha descrito en la solicitud arriba mencionada.

10 Esto último implica la aplicación intermitente de una presión mecánica a las partículas del material a una cara de una capa de la mezcla en contacto con la placa caliente de manera que se empuje a la mezcla contra la placa, suministrando nuevas cantidades de mezcla entre sucesivas aplicaciones de dicha presión.

15 Conforme se ha indicado en la citada descripción precedente, se puede mantener una atmósfera de un gas inerte (por ejemplo: de nitrógeno) en torno al material pulverizado que ha sido suministrado a la placa.

20 Si se desea pueden alimentarse dos clases de sustancias cada una de las cuales contiene un material de efecto diferente al grupo de orificios, por ejemplo: desde lados opuestos del ámbolo. De este modo, puede ser producido un grupo de filamentos de los cuales algunos contienen un material de efecto y otros otra (por ejemplo: unos con-



1952

tienen un color y otros contienen otro color diferente). Además, algunos o todos estos filamentos pueden contener ambos colores u otro material de efecto, cambiando el último a intervalos a lo largo de la longitud de los filamentos o también los filamentos pueden presentar un aspecto longitudinalmente rayado, debido a que las dos mezclas diferentes han pasado al través de un sólo orificios sin mezclarse íntimamente entre sí.

El siguiente Cuadro muestra los matices obtenidos mediante la hilatura de filamentos de 5 a 15 deniers por filamento desde una mezcla de acetato de celulosa pulverizado con la proporción indicada de varios pigmentos, tintes y mezclas de los mismos.

Porcentaje del pigmento o tinte basado en el peso del acetato de celulosa.	Matices.
1: 5% Rojo fijo Monolito 4RH	Rojo Oriflama
2: 3% Dióxido de Titanio (TiO ₂)	Blanco Blanche
3: 0.5% Azul fijo Monastrol BS	Azul Whirlpool.
4: 0.5% Amarillo Monolito GTS	Mimosa
5: 1.0% Azul fijo Monastrol BS 0.5% amarillo Monolito GTS	Verde Jade
6: 0.5% Turkey Red Oxide 5 RS	Pardo ciervo
7: 0.7% Azul fijo Monastrol BS 0.3% Rojo fijo Monolito 4RH	Violeta
8: 1.0% azocolorante de 5-nitro- 2-amino-anisol diazotado y Di- metilanilina (polvo comercial de cerca de 30% de concentración	Rojo ladrillo
9: 0.7% Amarillo Monolito GTS, 0.2% Rojo Monolito 2RS	Oro viejo.

203961

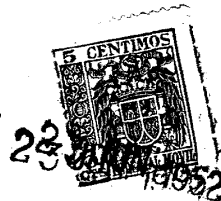


27

	10:	1.0% Rojo fijo Monolito 4RH, 2% verde fijo Monastral GS	Chocolate
5	11:	1.0% Alfa-etanolamina-antraquinona (polvo comercial de cerca de 30% de concentración)	Rosa
	12:	1.0% Azul de Prusia	Azul pavo real
	13:	1.0% 2:4 Dinitro-difenilamina (polvo comercial de aproxima- damente 30% de concentración)	Marciso
10	14:	1.0% 1-amino-2-metil antraquino- na (polvo comercial de cerca de 30% de concentración)	Oro
	15:	0.4% Verde fijo Monastral GS	Esmeralda
15	16:	1.0% Azopigmento de Aminoazoto- lueno diazotado y la 2:5Dime- toxianilida de óxido de 3-hi- droxi-2-Carboxi-difenileno	Pardo claro
20	17:	2.5% Azul fijo Monastral BS 1.5% de verde fijo Monastral GS 0,5% Rojo fijo Monolito 4RH	Azul marino
	18:	0.5% Rojo fijo Monolito 4RH	Geranio
	19:	1.0% Rojo brillante Caledonia 3B	Rojo
25	20:	0.5% Dióxido de Titanio 0.2% Azopigmento de Aminoazotolu- eno diazotado y 2:5 Dimetoxi- anilida de óxido de 3hidroxi- 2-carboxi-difenileno	Pardo claro mate
	21:	1.0% Dióxido de Titanio, 0,2% Azul fijo Monastral BS	Azul claro mate
30	22:	1.0% Dióxido de Titanio 0.2% Ver- de fijo Monastral	Verde claro mate
35	23:	1.0% Dióxido de Titanio 0.2% Azo- pigmento de 3nitro-4-amino- anisol diazotado y ortoanisai- dida del ácido 2:3hidroxinafteico	Rojo claro mate.

El material que forma el filamento puede ser cualquiera de los especificados en la solicitud antes mencionada. Así,

203961



en el caso del acetato de celulosa el material puede ser
o bien un producto enteramente acetilado o bien un producto
parcialmente desacetilado (por ejemplo: acetato de celulosa
ordinario soluble en acetona). La producción de filamen-
5 tos coloreados de celulosa completamente acetilada- por
ejemplo: triacetato de celulosa- es digna de mención en quan-
to que este material desde un punto de vista comercial es
difícil de hilar en filamentos y estos filamentos, caso de
ser obtenidos, son difíciles de colorear. Los filamentos
10 de triacetato de celulosa coloreados resisten al teñido,
con la generalidad de los tintes empleados para el teñi-
do del acetato de celulosa soluble en acetona. Si, por
tanto, los filamentos de triacetato de celulosa coloreados
son entretelados a la forma de tela o mezclados de otra ma-
15 nera con filamentos de celulosa soluble en acetona es posi-
ble teñir fácilmente estos últimos filamentos sin alterar
el matiz del triacetato, pudiendo obtenerse así productos
de coloración múltiple.

Como se dijo en la antes expuesta solicitud,
20 una medida que es aplicable a un número de materiales dife-
rentes y que hace más fácil la producción de productos fila-
mentosos, es calentar el material secado al aire, en aire o
en el vacío, por ejemplo: en el caso del acetato de celulosa
a una temperatura de 150° a 200°C. Durante un periodo de 1/2
25 a 1/4 de hora. Tal calentamiento resulta convenientemente
efectuado después de mezclar el material pulverizado forma-
dor de filamentos con el material de efecto. Así el aceta-



to de celulosa, molido para pasar un tamiz de 17,6 mallas puede ser mezclado con un pigmento, blanco o coloreado, orgánico o inorgánico, calentando la mezcla como se ha indicado arriba. Se puede asegurar la mezcla íntima del material que forma el filamento, pulverizado, con el pigmento pulverizado, molindolos en molino de bolas durante un corto tiempo, digamos dos horas, resultando de ello, una mezcla adecuada pero sin reducción material del tamaño de las partículas. Si se desea, el pigmento puede ser molido en molino de bolas con solamente una parte del material pulverizado que forma el filamento, y el producto puede mezclarse con el remanente del material pulverizado que forma el filamento, en un aparato mezclador de paletas.

Los filamentos que contienen material de efecto, hilados de acuerdo con esta invención, pueden ser del orden de finura del denier, asociados con filamentos textiles artificiales, por ejemplo: el denier puede ser desde 10 para abajo hasta uno o menos. Tales filamentos pueden realizarse en forma de un haz de filamentos asociados entre sí para formar un hilo que puede ser torcido a cualquier grado deseado o, sólo o en asociación con otros hilos semejantes, puede ser convertida en fibras cortada para usarla para la fabricación de hilos de fibra cortada. Sin embargo, pueden fabricarse alternativamente filamentos de fuerte denier (es decir: de 10-200 deniers) convenientemente para emplearlos individualmente o en pequeños grupos de hilos para la fabricación de hilos textiles, o si se



5 un único orificio en la placa, se pueden producirse
 filamentos más gruesos de hasta 4000 deniers o más para la
 fabricación de cuerdas, o también, practicando en la placa
 un orificio en forma de hendidura, pueden ser fabricadas
 10 bandas estrechas o cintas o productos análogos. La placa,
 de un ancho del orden de 1-5 cm. o más. El producto
 pueden ser extraído desde los orificios de modo que se re-
 duzca su denier sin alterar la relación entre su anchura y
 su grueso en la sección transversal original.

10 El invento se ilustra con el siguiente ejemplo:

EJEMPLO:

15 Un acetato de celulosa, madurado en caliente,
 estabilizado a la presión, de 53% en valor de acetilo (cal-
 culado como ácido acético) es molido y cribado para produ-
 cir un polvo que atraviese una gasa de 17,6 aberturas por
 cm. El polvo se muele después en molino de bolas durante
 20 dos horas con 0.5% de su peso de Dióxido de Titanio y 0.2%
 de su peso del azo pigmento que resulte copulando aminoazo-
 tolueno diazotado con la 2:5-dimetoxi-nilida del óxido del
 3-hidroxi-2-carboxi-difenileno. La mezcla se calienta en-
 tonces durante 15 minutos a 200°C, calentándose con ella
 el aparato descrito en relación con las figuras 4 y 5 de la
 memoria arriba mencionada, teniendo la placa de tobera una
 25 longitud de 375 m/m. y teniendo los filamentos una de 250
 orificios, poseyendo cada orificio un diámetro de 0.75 mm.
 La temperatura de la placa de tobera es de cerca de 245°C.
 Los filamentos producidos se retiran a 4.5 metros por minu-

29



203961

to y se recogen como mecha sin torsión de unos 7.500 deniers. El producto es mate y de un matiz pardo claro; es conveniente para formar el pelo de una alfombra.

5 De modo similar pueden producirse filamentos a partir del acetato de celulosa y otros de los tintes, pigmentos y mezclas referidos al Cuadro anterior, por ejemplo: de las mezclas pigmentarias mencionadas en los nº. 20 a 23.

10 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en la Gran Bretaña, el 12 de Junio de 1951, bajo el Número 13905/51, 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 este Certificado de Adición en España, son los siguientes:

1º. Una mejora introducida en el objeto de la



203961

Patente principal Número 199.405, o sea en un método para la obtención de productos filamentosos que contienen materiales de efecto, a partir de materiales fusibles y pulverizados, formadores de filamentos, comprendiendo dicha mejora el empujar una mezcla del material de efecto pulverizado con el material que forma el filamento también pulverizado, contra una cara de una placa caliente que tiene orificios de hilatura en ella, de suerte que el material formador de filamentos es fundido por el calor emitido por dicha placa, suministrar continuamente nueva mezcla a dicha placa y retirar la mezcla de material fundido y material de efecto a través de dichos orificios en forma de filamentos.

2º. Una mejora de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo la aplicación intermitentemente de una presión mecánica a las partículas del material a una cara de la capa de la mezcla en contacto con la placa caliente de modo que se empuje dicho material pulverizado contra dicha placa.

3º. Una mejora de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, comprendiendo el mantener una atmósfera de gas inerte en torno de la mezcla del material de efecto pulverizado y el material pulverizado formador de filamentos que ha sido aportado a la placa.

4º. Una mejora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, según la cual el material formador de filamentos es acetato de celulosa libre de plastificante.

T

2



203961

5°. Una mejora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, según la cual el material de efecto es un pigmento inorgánico.

5 6°. Una mejora de acuerdo con la reivindicación 5, según la cual el pigmento inorgánico es un pigmento de óxido férrico.

7°. Una mejora de acuerdo con la reivindicación 5, según la cual el pigmento inorgánico es Dióxido de Titanio.

10 8°. Una mejora de acuerdo con la reivindicación 5, según la cual el pigmento inorgánico es negro de humo.

15 9°. Una mejora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, según la cual el material de efecto es un pigmento orgánico.

10°. Una mejora de acuerdo con la reivindicación 9, según la cual el pigmento orgánico es un colorante de tina.

20 11°. Una mejora de acuerdo con la reivindicación 9, según la cual el pigmento orgánico es un azocolorante obtenible por copulación de un diazocompuesto con una arilamida acilacética, Betanaftol o una arilamida del ácido 2:3 hidroxinaftoico.

25 12°. Una mejora de acuerdo con la reivindicación 9, según la cual el pigmento orgánico es un pigmento de ftalocianina.

2



203961

13º. Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal número 199.405.

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

5

Esta Memoria consta de diez y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

29 JUL 1952

P. A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder