

AÑO 1957

Expediente núm.

237 245



237 245

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por **VEINTE** años, en España

a favor de **VEREINIGTE GLANZSTOFF-FABRIKEN A.G.**,

....., de nacionalidad
alemana domiciliado en **Wuppertal-Elberfeld, Alemania**
calle de núm.

por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA ELABORACION DE HILOS Y SIMILARES
MUY RESISTENTES A BASE DE CELULOSA REGENERADA"

Nº 3029

Agente Sr. **ELZABURU**

237 245

P- 16.142

VGf 951

1957

237 245



MEMORIA DESCRIPTIVA
 para solicitar
 P A T E N T E D E I N V E N C I O N
 en
 E S P A Ñ A
 por VEINTE años

a nombre de VEREINIGTE GLANZSTOFF-FABRIKEN A.G., entidad alemana,
 establecida en Am Laurentiusplatz, Wuppertal-Elberfeld, Alemania,
 por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA ELABORACIÓN DE HILOS Y SIMILARES MUY RE-
 SISTENTES A BASE DE CELULOSA REGENERADA".

Para la elaboración de hilos de una resistencia aumentada
 a partir de celulosa regenerada, se han ideado procedimientos
 que, como rasgo común, tienen un alto estiraje en un segundo ba-
 ño caliente, intercalado a continuación del baño de hilar. El ba-
 ño de precipitado utilizado en si contiene ácido sulfúrico acuo-
 5 so, sulfato de sodio y sulfato de cinc, y es conservado a tempe-
 ratura moderada. La composición cuantitativa de los componentes
 del baño de hilar tiene una gran influencia sobre las propieda-
 des del hilo asequibles. Además de la parte de ácido, tiene
 10 también importancia la cantidad total de sales. Hasta ahora se
 tomaba, principalmente, en consideración la cuantia del porcen-
 taje de sales que existia en el baño y, de paso, el contenido de
 ácidos en función del contenido de álcali de la viscosa.



237245

Ahora ha resultado, empero, que además de la suma de las porciones de sulfato de sodio y de cinc, su cociente es también de la mayor importancia. Sin embargo, los procedimientos conocidos hasta ahora no están basados en este conocimiento. En los
5 baños de precipitado ya conocidos empleados para la confección de hilos de alta resistencia, se dan unas composiciones cuya suma en sales ($\% \text{Na}_2\text{SO}_4 + \% \text{ZnSO}_4$) queda comprendida entre el 12 y 35%, en tanto que el cociente de sal ($\% \text{Na}_2\text{SO}_4 : \% \text{ZnSO}_4$) oscila entre 0,3 y 30. Los contenidos en ácido oscilan entre 2
10 y 15% H_2SO_4 . La composición de las viscosas empleadas se aplica con 4 - 9% de celulosa y 4,5 - 8.5% NaOH, con una proporción de CS_2 entre el 30 y 50%.

El procedimiento sugerido por el invento ha resuelto ahora la tarea de armonizar entre sí los tres factores, a saber, el
15 contenido de ácido del baño de hilar en función del contenido de álcali de la viscosa, la suma de sales y los cocientes de éstas, de tal forma entre sí que, con respecto a las propiedades cualitativas de los hilos, se pueden obtener resultados francamente ventajosos.

20 Se halló que en viscosas de distinta composición, el tanto por ciento del contenido de ácido del baño de precipitado tiene que quedar en una región entre el 3% por debajo y el 1% por encima del porcentaje de álcali de la viscosa en tanto que la suma de sales total oscila entre 10 y 25% y, la relación de los con-
25 tenidos en tantos por ciento de sulfato sódico y sulfato de cinc, entre 0,9 y 2,5.

Estos baños se utilizan, como de costumbre, a temperaturas entre 30° y 80°, si bien, las temperaturas del baño que han resultado más ventajosas son las inferiores a 50°, por ejemplo 30 -
30 45%.



237 245

Es sorprendente el hecho de que las anteriores condiciones de trabajo son prácticamente independientes de la composición de la viscosa. Esto es asimismo válido cuando a las viscosas y/o al baño de hilar se les agregan materias destinadas a mejorar las propiedades de la seda.- Por ejemplo a la viscosa y/o al baño de hilar pueden agregarse glicoles de polietileno, aminas grasas etoxiladas, ácidos grasos y alcoholes grasos, aminas primarias, poliaminas, bases de amonio cuaternarias así como las variantes etoxiladas de estas últimas. Como sustancias de adición interesan también tiocarbaminatos, imidazoles y tiazoles y, en general, combinaciones del tipo $R - O - (CH_2CH_2O)_n - R_1$, en donde R significa un alquilo o arilo, R_1 hidrógeno, un resto alquilo o arilo y $n = 1, 2, 3$ ó 4 . Con estas sustancias de adición se obtienen resultados muy ventajosos, precisamente en la esfera de la composición de baño de hilar sugerida por el invento.

Sabido es que en los baños que contienen sulfato de cinc, una parte del $ZnSO_4$ puede ser sustituida por el $FeSO_4$ más barato, sin detrimento alguno de las propiedades del hilado. Dentro de la idea del invento se comprobó que en la determinación de la suma de sales y del cociente de las mismas, en este caso hay que calcular el $FeSO_4$ como $ZnSO_4$. Así, por ejemplo, un baño con 14,0 / 11,0% de $Na_2SO_4 / ZnSO_4$, tiene un cociente de sales de 1,27 con una suma de sales del 25%. Si se sustituye un 6% $ZnSO_4$ por $FeSO_4$, la suma de sales $\% Na_2SO_4 + \% ZnSO_4 + \% FeSO_4 = 25,0$ tiene que quedar dentro del margen señalado por el invento, y lo mismo el cociente $\% Na_2SO_4 : (\% ZnSO_4 + \% FeSO_4) = 1,27$. El $ZnSO_4$ puede sustituirse por $FeSO_4$ hasta el punto de que, en total, contenga el baño todavía por lo menos un 3% $ZnSO_4$, referido al baño de hilar.



237 245

La ventaja del procedimiento según el invento consiste, por una parte, en que se logran unas resistencias de hilo más elevadas, de las cuales se pueden confeccionar cordoncillo con una resistencia mejorada en comparación con otros procedimientos que trabajan con distintas cocientes de sal o con otras concentraciones de ácido. El margen señalado de la suma de sales y de cocientes de sal ofrece también una ventajosa relación entre la resistencia y el alargamiento. Además, sobre todo cuando se emplean baños de precipitado con temperaturas no demasiado elevadas, se tiene una tensión de estirado relativamente baja y una elevada capacidad de estiraje respectivamente si se trabaja según la idea sugerida por el invento. De paso, por ejemplo, se hizo la observación de que las sumas de sales elevadas llevan consigo altas tensiones de estirado pero, también, grandes alargamientos. Puesto que una mejora de los hilados muy resistentes tiene la finalidad de ofrecer una alta resistencia por encima del nivel conocido hasta el presente y, también, unos altos alargamientos aproximadamente proporcionales, el armonizar cuidadosamente la composición de la viscosa y del baño de hilado según el invento tiene también, por la misma razón, una gran importancia.

EJEMPLO I

Por una tobera de 1.000 agujeros de 60 my de diámetro se hila una viscosa de 6,5 % de celulosa y 5,7 % de álcali con una cifra gamma de 47 y una viscosidad de 60 seg. de caída de bola, hasta un título final de 1650 den. Después de abandonar la máquina hiladora se lava el hilo, como de costumbre, sin tensión, se le vuelve a estirar en estado húmedo en un 10%, y se le seca. El baño de hilar contiene 4,7 % H_2SO_4 , 10% Na_2SO_4 y 7% $ZnSO_4$. La relación de los sulfatos Na_2SO_4 : $ZnSO_4$ es por tanto de 1,43.

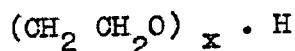


237 245

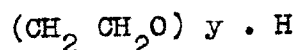
La temperatura de dicho baño es de 60°; el hilo pasa por éste unos 60 cms. aproximadamente y, a continuación es descargado desde la primera polea con una velocidad de unos 20 m, y, acto seguido es estirado en un baño de estirado mediante otra polea, la cual gira con una velocidad periférica de unos 40 m. Dicho baño de estirado es un baño ácido diluido y tiene una temperatura de 90°. Si se varia la velocidad de la primera polea de forma que resulte un estiraje del 108%, se obtiene entonces un hilo cuya resistencia, en estado seco al aire, es de 420 g / 100 den, en tanto que la resistencia en húmedo es de 280 g / 100 den, con un alargamiento en estado húmedo del 27%. Si se disminuye la temperatura del baño de hilar hasta 30 - 40° y se aplica un estiraje del 118%, se obtienen resistencias mayores todavía del orden de 460 g / 100 den en seco y 310 g / 100 den, en húmedo, con un alargamiento en húmedo rebajado como hasta el 21%.

EJEMPLO II

Una viscosa como en el ejemplo 1 se mezcla adicionalmente con 1,5 g / kg de una cocoamina etoxilada de la fórmula general:



R . N



de un peso molecular medio de 1300, x + y 20 aproximadamente. Con una cifra gamma de 45 fué hilada en baños con un 5% aprox. de H₂SO₄ y diferentes cocientes y sumas de sales, obteniéndose los siguientes datos:

(Resistencias en g / 100 den.)



237 245

	Na ₂ SO ₄	ZnSO ₄	Suma de sales	Cociente de sal	Resist. del hilo, seco al aire	Resist. del cordoncillo seco al aire.	Resist. del cordoncillo seco en estufa.
1	17,0	4,0	21,0	4,25	400	311	360
2	17,0	6,0	23,0	2,84	410	320	370
3	14,0	6,0	20,0	<u>2,34</u>	<u>420</u>	<u>330</u>	<u>370</u>
4	14,0	9,0	23,0	<u>1,55</u>	<u>450</u>	<u>350</u>	<u>400</u>
5	10,0	9,0	19,0	<u>1,11</u>	<u>510</u>	<u>345</u>	<u>390</u>
6	9,5	10,5	20,0	<u>0,9</u>	<u>500</u>	<u>340</u>	<u>385</u>

237 245



La resistencia del cordoncillo fué medida con un cordoncillo de dos hilos con un título de 1650 den., en donde cada uno de estos hilos tiene una torsión de 470 Z y 470 S vueltas respectivamente.

5 Las composiciones de baño que quedan comprendidas dentro del margen sugerido por el invento (cocientes de sal y resistencias subrayadas) revelan unas resistencias netamente superiores.

EJEMPLO III

10 Una viscosa con 7,3 / 5,0 % celulosa / NaOH es mezclada con 1,9 g / kg de la sustancia de adición mencionada en el ejemplo 2. El baño de hilar, de una temperatura de 43^o C, contiene como un 4 % H_2SO_4 , en tanto que los contenidos de sales varían. La tensión de estirado fué ajustada en los tres casos a una idéntica medida, obteniendo de ahí los siguientes datos:



237 245

	Na ₂ SO ₄	ZnSO ₄	Suma de sales	Cociente de sal	Estiraje	Resist. del hilo Seco al aire	Resist. del hilo Humedo	Resist. del cordoncillo Seco al aire	Resist. del cordoncillo Seco en estufa
	%	%	%		%	g/100 d	g/100 d	Rkm	Rkm
1	16,5	6,5	23,0	2,54	110	430	330	26,7	33,5
2	14,0	7,0	21,0	<u>2,00</u>	<u>120</u>	<u>452</u>	<u>344</u>	<u>27,5</u>	34,8
3	12,0	8,0	20,0	<u>1,50</u>	<u>125</u>	<u>480</u>	<u>354</u>	<u>28,4</u>	<u>35,5</u>

237 245 12 SEP



EJEMPLO IV

Una viscosa 7,3 / 5,5 % celulosa / NaOH con una adición de 1,9 g / Kg de cocoamina etoxilada, como se indica en el ejemplo 2, es hilada en baños con una suma de sales de 10,0, pero cocientes de sal variables entre 0,5 y 9,0, a una temperatura del baño de precipitado de 40° C, con 3,2 % H₂SO₄.



237 245

	Na ₂ SO ₄	ZnSO ₄	Cociente de sal	Estiraje	Tensión de estirado	Resist. Húmedo	Resist. del hilo Seco en estufa	Resistencia del cordondillo Seco en estufa
	%	%		%		kg	kg	kg
1	3,3	6,6	0,5	142	1200	4,7	7,0	10,7
2	6,6	3,3	<u>2,0</u>	135	1000	<u>5,0</u>	<u>7,5</u>	<u>13,4</u>
3	9,0	1,0	9,0	104	1000	3,5	7,2	9,6

237245



En este ejemplo se reconoce que, incluso con sumas más bajas de sales, las cuales no se aplicaban hasta ahora de buen grado a causa de la baja calidad de los hilos que resultaban muchas veces de ellas, se pueden obtener excelentes propiedades de los hilos armonizando como es debido la composición de la viscosa y las composiciones del baño de hilar, según la idea del invento.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Alemania el 12 de Octubre de 1956, bajo el nº V. 11362 IVc/29 b se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

NOTA

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

19.- Procedimiento para la elaboración de hilos y similares muy resistentes a base de celulosa regenerada, los cuales se hilan en un baño de precipitado que contiene ácido sulfúrico y sales y, en un baño caliente, se estiran o se acaban de descomponer, caracterizado porque el porcentaje del contenido de ácido en el baño de precipitado queda comprendido en un margen entre el 3 % por debajo y el 1 % por encima del porcentaje del contenido de álcali de la viscosa, y porque con una suma de sal total de 10 - 25 %, la relación de los porcentajes del contenido de Na_2SO_4 y ZnSO_4 oscila entre de 0,9 y 2,5.

20.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque en el cálculo de la suma de sales y del cociente de éstas, el ZnSO_4 puede ser sustituido en parte por FeSO_4 , si bien la porción de ZnSO_4 no debe bajar del 3%, referido al baño de hilar.

237 245



3º.- Procedimiento según reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la temperatura del baño de precipitado es de 30 - 80º, de preferencia 30 - 45º.

4º.- Procedimiento para la elaboración de hilos y similares muy resistentes a base de celulosa regenerada.

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

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P. A.
Alberto de Elzaburu
Por Poderes
[Handwritten signature]

MEM/.