

AÑO 1958

Expediente núm.



244883

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN 244883

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por VEINTE años, en España

a favor de

ALGEMENE KUNSTZIJDE UNIE N.V.

, de nacionalidad

holandesa domiciliado en Velperweg núm. 76,

~~XXXXX~~ Arnhem, Holanda.

~~XXXXX~~

por:

UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE HILOS, FIBRAS
Y PELICULAS A PARTIR DE VISCOSA"

Nº 10631

Agente Sr. ELZABURU

20 NOV. 1956

P.- 17.495

AKU 820/26.285



244883

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 ALGEMENE KUNSTZIJDE UNIE N.V., entidad holandesa, establecida en Velperweg Núm. 76, Arnhem, Holanda, por:
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE HILOS, FIBRAS Y PELÍCULAS A PARTIR DE VISCOSA".

Este invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de hilos, fibras, películas y productos similares artificiales, con un carácter pelicular total, en el cual una viscosa, a la que se añade una mezcla de un poliepoxi etano y un compuesto de amonio cuaternario etoxilado, con actividad

5 cationica, se hila en un baño ácido de hilatura, que con preferencia contiene ácido sulfúrico, con, además, por lo menos 2% en peso de una sal de cinc soluble.

Tal procedimiento ha sido propuesto con anterioridad.

10 En dicho procedimiento conocido, sin embargo, se usa una mezcla de poliepoxi etano y un compuesto de amonio cuaternario etoxilado, con actividad cationica, en el cual la proporción del compuesto de amonio cuaternario ascendia a 15

244883



a 40% en peso de la cantidad total del poliepoxi etano y el compuesto de amonio cuaternario.

Con dicho uso combinado se consigue que las denominadas pérdidas en el cordoncillo o cord se reduzcan con respecto a las que ocurren cuando se tratan hilos fabricados a partir de una viscosa en la cual sólo está presente el poliepoxi etano o el compuesto de amonio cuaternario.

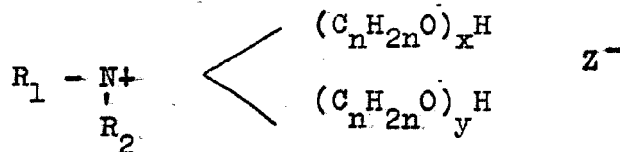
Con "pérdidas en el cordoncillo" se quiere dar a entender en este caso la diferencia entre la resistencia de un cordoncillo y la suma de las resistencias de los hilos componentes antes de reunirlos para formar el cordoncillo.

Al continuar los experimentos, se vió que no sólo también fuera de la gama mencionada los compuestos de amonio cuaternario en combinación con el poliepoxi etano dan un efecto ventajoso con relación a la reducción de las pérdidas en el cordoncillo, sino incluso que el efecto modificador óptimo reside en dicha otra gama.

El invento consiste en que en el procedimiento del tipo mencionado se trata una viscosa en la cual la mezcla de los compuestos modificadores consiste en 40 a 80% del compuesto de amonio cuaternario etoxilado, con actividad catiónica y 60 a 20% del poliepoxi propano.

Con respecto al procedimiento de acuerdo con el invento se hace observar lo siguiente:

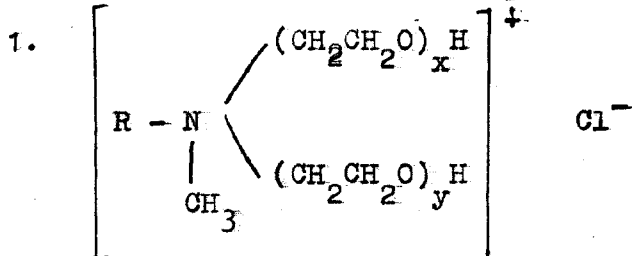
Los compuestos usados de acuerdo con el invento e indicados en lo que antecede como "compuestos de amonio cuaternario etoxilados" tienen la siguiente fórmula general:



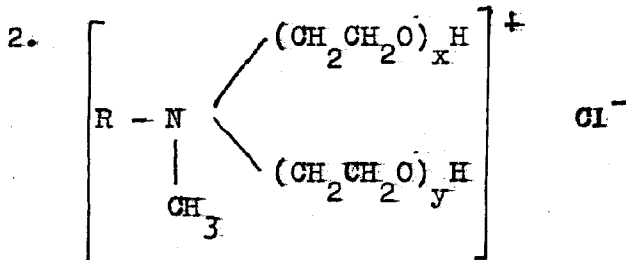
30

donde R_1 y R_2 representan con preferencia un radical alcohólico pero pueden incluir un radical arílico o alicíclico siendo con preferencia R_1 un radical alcohólico que contiene de 1 a 3 átomos de carbono; Z representa un anión que en esencia carece de actividad superficial, tal como hidróxido, haluro, sulfato o acetato; x e y son números enteros de al menos 1 siendo el valor combinado preferido de x e y de 2 a 50 o más; n es un número entero, posiblemente 1, pero con preferencia 2 y no más de 4.

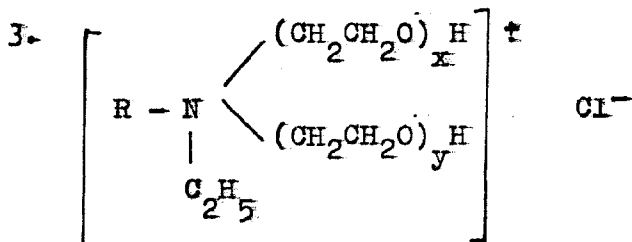
10 Ejemplos de dichos compuestos son:



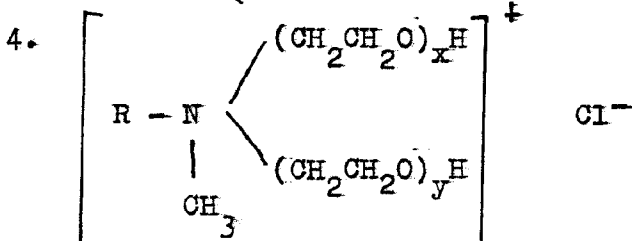
15 donde $\text{R} - \text{N} <$ se deriva del aceite de coco y $x + y = 2$.



20 donde $\text{R} - \text{N} <$ se deriva del aceite de coco y $x + y = 10$



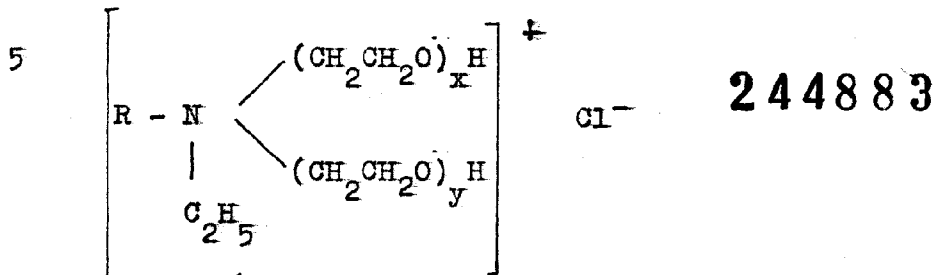
25 donde $\text{R} - \text{N} <$ se deriva del aceite de coco y $x + y = 15$



30 donde $\text{R} - \text{N} <$ se deriva del aceite de soja y $x + y = 15$



V. 19



5
5 donde R - N < se deriva de n-octadecil amina y $x + y = 50$.

La proporción en la cual se añaden dichos compuestos, en combinación con el poliepoxi etano, se elige con preferencia en la gama de 0,5 a 5% en peso referido a la celulosa en la viscosa.

10 Para el poliepoxi etano se elige la misma gama con respecto a la proporción usada.

La proporción total del compuesto cuaternario y el poliepoxi etano en la viscosa, será, por consiguiente, en general, al menos 1%; sin embargo, la gama de mejores resultados se alcanza solamente con una proporción total de 2% y más (referida a la celulosa).

15 Como poliepoxi etano se usa con preferencia un polímero con un peso molecular entre 1500 y 4500. Por debajo del límite inferior el poder modificador disminuye, al paso que por encima del límite superior, la solubilidad del polímero puede ser demasiado baja en algunos casos.

20 La viscosa que contiene la mencionada combinación puede tener incorporados otros materiales, tales como deslustrantes, y puede prepararse en parte o en todo a partir de pulpa de madera, sin que el grado de madurez y los porcentajes de celulosa y álcali de la viscosa sean especialmente críticos. Pero pueden obtenerse mejores resultados cuando la viscosa contiene de 5,5 a 8% de celulosa y de 4 a 6% de álcali y tiene una madurez en la gama índice de 10 a 18 NH_4Cl . En general, estas variables son correlativas entre sí, pero no estricta-

25
30



244883

mente para obtener las propiedades de hilo mejoradas del presente invento, dependiendo de las otras constantes de hilatura.

5 Los modificadores pueden incorporarse en el sistema de hilatura en una variedad de modos, tales como añadiendo los aditivos durante la operación de disolución o inyectando los aditivos en una corriente de viscosa que se está enviando a bomba a la tobera de hilar. Los mejores resultados se obtienen, en general, añadiendo los compuestos modificadores a la
10 viscosa durante la operación de disolución.

El baño de coagulación dentro del cual es expulsada la viscosa a través de una tobera debe contener una sal de cinc soluble, tal como sulfato de cinc, en la cantidad de no menos de 2%, con preferencia de 3 a 5% y más.

15 Además, se prefiere tener un contenido de ácido sulfúrico de menos de 7% en el baño, debiendo, sin embargo, ser suficiente dicho contenido de ácido para coagular y al menos regenerar parcialmente la celulosa. Otras sales, tales como sulfato de sodio y coadyuvantes a la hilatura, están también
20 contenidas en el baño de hilatura.

Con preferencia, el baño de hilatura debe tener una temperatura de unos 40 a 70°C. La longitud del trayecto de inmersión del hilo depende de la velocidad de la hilatura así como del baño de hilatura particular empleado. Como la regeneración se retarda en las condiciones de la hilatura que describimos, se prefiere conducir el hilo recién hilado a través
25 de un tubo de hilatura montado coaxialmente con la tobera. De este modo, se impide el peligro de deterioro del hilo.

Después de ser retirado del baño de hilatura en una forma convencional, el hilo de viscosa recién hilado se estira
30



V. 1950

244883

5 en más del 50%, con preferencia en 80 a 100% o más. Para obtener los mejores resultados, el estiramiento se aplica en un segundo baño débilmente ácido a una temperatura, con preferencia superior a 80°C, y mejor a 95°C. La longitud del trayecto de inmersión del hilo en el segundo baño se elige con preferencia de modo que el xantato de celulosa sea descompuesto en alto grado después de abandonar dicho baño. El hilo es recogido luego en forma de paquete y tratado posteriormente, o tratado posteriormente de modo continuo y recogido luego en forma de paquete.

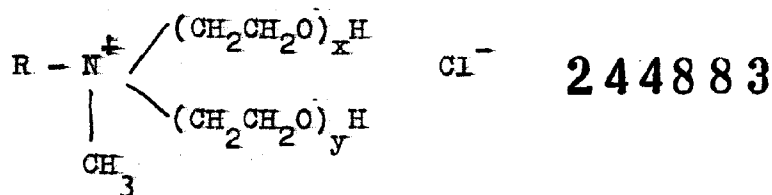
10 El hilo producido de acuerdo con el presente invento se caracteriza particularmente por sus pérdidas muy bajas en tenacidad después de retorcido a la forma de cordoncillo, siendo muy satisfactorias las propiedades mecánicas.

15 Los ejemplos siguientes son ilustrativos de la práctica del presente invento según se describe en esta Memoria. Todas las concentraciones, a menos que se diga otra cosa, están calculadas como porcentajes en peso.

EJEMPLO I

20 Se preparó álcali celulosa en la forma usual a partir de pulpa de madera para obtener un grado medio de polimerización de aproximadamente 460. Este álcali celulosa se xantató a 25°C con 36% de CS_2 (referido a la celulosa).

25 Los grumos de xantato así producidos se disolvieron en una solución de hidróxido sódico de una concentración alcalina predeterminada para producir una viscosa con una composición de 7,5% de celulosa y 5,7% de alcalinidad total. Durante el proceso de disolución, se añadieron un compuesto con la fórmula general



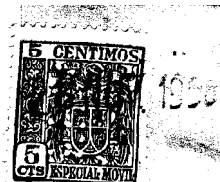
5 donde $x + y = 15$ aproximadamente y R es un radical hidrocarburo saturado de cadena recta que contenga de 8 a 18 átomos de carbono en la proporción de 1% (referido a la celulosa) y un poliepoxi etano con un peso molecular medio de 4000 aproximadamente en cantidad de 1% (referido a la celulosa).

10 La viscosa que contiene la combinación de adiciones que acabamos de mencionar, se dejó envejecer a un valor de madurez de índice 14 a 16 NH Cl.

15 Después de filtración y desaireación usuales, la viscosa se llevó a la forma de un hilo de rayón de viscosa de 1650 denier, 720 filamentos, por extrusión de la viscosa a través de una tobera dentro de un baño acuoso de coagulación con una temperatura de 65°C y que contenía 4,8% de ácido sulfúrico, 12% de sulfato de sodio y 3,5% de sulfato de cinc.

20 Después de hacerse pasar por el baño de coagulación, el hilo se retiró de él por medio de un primer rodillo. Luego, el hilo se guió hasta dentro y a través de un segundo baño caliente débilmente ácido a una temperatura de 94°C y se retiró de él por medio de un segundo rodillo. Debido a una diferencia predeterminada en las velocidades periféricas de
25 dichos rodillos, el hilo se estiró en 98% entre ellos. La velocidad de retirada del hilo fué de 55 m. por minuto. El tratamiento posterior del hilo se realizó de acuerdo con los procedimientos usuales, con inclusión del secado del hilo. Luego, el hilo recibió un estiramiento por batido de aproximadamente 12% y a continuación se secó bajo tensión. El hilo
30

244883



batido se retorció y reunió para formar el cordoncillo para neumáticos en construcción de 11,4 x 10,6.

5 Para fines de comparación, se produjeron hilos en las mismas condiciones arriba mencionadas en este ejemplo salvo que la única adición empleada fué el poliepoxi etano del presente ejemplo en la proporción de 2% (referido a la celulosa). Además, se produjeron también hilos en estas condiciones pero usando sólo la adición de amina cuaternaria del presente ejemplo en la proporción de 2,5% (referida a la celulosa).

10 Las propiedades de resistencia de los hilos así producidos se enuncian en la Tabla I con fines de comparación, por la cual se ve que de acuerdo con el presente invento, existe un importante aumento tanto en las propiedades del cordoncillo acondicionado como en las del cordoncillo secado en estufa.

15

TABLA I

Resistencia gr/100 den.	Comp. de amonio cuater- nario + poliepoxi etano	Compuesto de amonio eusternario solamente	Poliepoxi etano solamente
	Hilos individuales, batidos, acondicionados 443	437	440
	Hilos individuales, batidos, en húmedo 316	313	307
	Cordoncillo, acon- dicionado 379	355	345
	Cordoncillo, secado en estufa 449	433	406

244883

2



5

244883

20

EJEMPLO II

Se preparó una viscosa con una composición de 7,5% de
celulosa y 5,5% de alcalinidad total en la forma descrita en
el Ejemplo I. A esta viscosa se añadieron el compuesto de amon-
5 nio cuaternario etoxilado y el poliepoxi etano usados en el
Ejemplo I en las proporciones de 2% y 1% (ambos referidos a
la celulosa), respectivamente. Después del envejecimiento,
filtración y desaireación, la viscosa recibió la forma de un
10 hilo de rayón de viscosa de 1650 denier, 720 filamentos, por
extrusión a través de una tobera en un baño de coagulación
acuoso ácido con una temperatura de 51°C y que contenía 5,2%
de ácido sulfúrico, 12% de sulfato sódico y 5% de sulfato de
cinc.

Después de pasar a través del baño de coagulación, el
15 hilo se retiró de él por medio de un primer rodillo. Luego,
el hilo se llevó y guió dentro y a través de un segundo baño
caliente débilmente ácido con una temperatura de 94°C y se re-
tira de él por medio de un segundo rodillo. Debido a una di-
ferencia predeterminada en las velocidades periféricas de di-
20 chos rodillos, el hilo se estiró en 100% entre ellos. La velo-
cidad de retirada del hilo fué de 65 metros por minuto. El
tratamiento posterior del hilo se realizó de acuerdo con los
procedimientos usuales. Luego, el hilo recibió un estiramien-
to por batido de aproximadamente 12% y luego se secó bajo ten-
25 sión. El hilo batido se reunió a la forma de cordoncillo para
neumáticos en construcción de 12 x 12.

Para fines de comparación, se produjeron hilos en las
mismas condiciones antes mencionadas en este ejemplo salvo que
la única adición empleada fué el poliepoxi etano del presente
30 ejemplo en la proporción de 2% (referido a la celulosa). Además,

244883



se produjeron también hilos en estas condiciones usando solamente la adición de amonio cuaternario del presente ejemplo en la proporción de 2,7% (referido a la celulosa).

5 Las propiedades de resistencia de los hilos así producidos se enuncian en la Tabla II con fines de comparación; por ella se verá que de acuerdo con el presente invento hay un importante aumento tanto en las propiedades del cordoncillo acondicionado como en las del cordoncillo secado en estufa.

TABLA II

Resistencia gr/100 denier	Compuesto de amonio + poliepoxi etano	Compuesto de amonio cuaternario	Compuesto de amonio cuaternario sólo	Poliepoxi etano sólo
Hilos individuales, sin batir, acondi- cionados	4 61	434	453	
Hilos individuales, batidos, acondicio- nados	442	450		
Hilos individuales batidos, en húmedo	321	317		
Cordoncillos, acon- dicionados	350	336	339	
Cordoncillos, secs- dos en estufa	422	400	378	

- 12 -

244883





244883

EJEMPLO III

Se preparó una viscosa con una composición de 7.5% de celulosa y 5,7% de alcalinidad total en la forma descrita en el Ejemplo I. La viscosa, después de debidamente filtrada, de-
5 raireada y envejecida, se envió a bomba a una tobera a través de un conducto. Una solución conteniendo la combinación de adiciones usada en el EjemplonI se inyectó y luego se mezcló íntimamente en la viscosa en la proporción de 1,5% (referida a la celulosa) del compuesto de amonio cuaternario y 1% (referido a la celulosa) del poliepoxi etano.
10

Para esta inyección se hizo pasar una parte de la viscosa a través de un trozo de tubo en el cual, en cada extremo, se montó una bomba de engranajes, teniendo la bomba en el extremo de alimentación un rendimiento menor que el rendimiento en el extremo de descarga. La mezcla se inyectó en
15 la viscosa bajo la influencia de la presión reducida resultante de la diferencia de rendimiento de las dos bombas. Después de pasar por la segunda bomba de engranajes, la corriente parcial se unió de nuevo con la corriente principal de la viscosa y se mezcló con ella.
20

La viscosa que contenia las adiciones recibió la forma de un hilo de rayón de viscosa de 1650 denier, 1100 filamentos en un baño ácido acuoso de coagulación con una temperatura de 55°C y que contenia 4,7% de ácido sulfúrico, 12% de sulfato sódico y 4,4% de sulfato de cinc. El hilo recién
25 hilado se estiró en 93%, se trató posteriormente y se estiró por batido como se describió en el Ejemplo II. El hilo tratado se reunió luego para formar el cordoncillo para neumáticos en la construcción de 11,4 x 10,6.

30 Para fines de comparación, se produjeron hilos en las

244883



5 mismas condiciones arriba mencionadas en este ejemplo salvo que la única adición empleada fué el poliepoxi etano del presente ejemplo en la proporción de 2% (referido a la celulosa). Además, se produjeron también hilos en estas condiciones usando sólo la adición de amonio cuaternario del presente ejemplo en la proporción de 2% (referida a la celulosa).

10 Las propiedades de resistencia de los hilos así producidos se enuncian en la Tabla III con fines de comparación, viéndose por esta Tabla que hay un aumento importante en las propiedades del cordoncillo acondicionado y las del secado a la estufa y en la resistencia de los hilos individuales estimados por batido y húmedos.

TABLA III

Resistencia, gr/100 den.	Compuesto de amonio + poliepoxi etano	Compuesto de amonio cuaternario	Compuesto de amonio cuaternario sólo	Poliepoxi etano sólo
Hilos individuales sin batir, acondicionados	445	446	436	
Hilos individuales ba- tidos, acondicionados	502	504	492	
Hilos individuales ba- tidos, en húmedo	366	358	313	
Cordoncillo, acondi- cionado	422	420	382	
Cordoncillo, secado en estufa.	494	481	447	

- 15 -

244883²⁰





244883

EJEMPLO IV

Se preparó una viscosa con una composición de 7,5% de
celulosa y 5,6% de alcalinidad total en la forma descrita en
el Ejemplo I. A esta viscosa se añadieron el compuesto de amonio
5 etoxilado y el poliepoxi etano usados en el Ejemplo I en
las proporciones de 1,5% y 0,5% (ambos porcentajes referidos
a la celulosa), respectivamente. Después de envejecimiento,
filtración y desaireación, la viscosa recibió la forma de un
hilo de 1100 deniers, 720 filamentos en un baño acuoso ácido
10 de coagulación con una temperatura de 55°C y que contenía
4,6% de ácido sulfúrico, 12% de sulfato de sodio y 4,4% de
sulfato de cinc. El hilo recién hilado se estiró en 98%, se
trató posteriormente y se estiró por batido, como se describen
en el Ejemplo II. El hilo se reunió luego a la forma de
15 cordoncillo para neumáticos, en construcción de 14 x 11,5.

Para fines de comparación, se produjeron hilos en las
mismas condiciones antes mencionadas en este ejemplo, salvo
que la única adición empleada fué la de compuesto de amonio
cuaternario del presente ejemplo en la proporción de 2,5%
20 (referido a la celulosa).

Las propiedades de resistencia de los hilos así producidos se enuncian en la Tabla IV para fines de comparación, viéndose por esta Tabla que hay un importante aumento en las propiedades del cordoncillo acondicionado y secado en estufa.

TABLA IV

Resistencia, gr/100 denier	Compuesto de amonio cuaternario + poliepoxi etano	Compuesto de amonio cuaternario sólo
Hilos individuales sin batir, acondi- cionados	444	425
Hilos individuales ba- tidos, acondicionados	483	465
Hilos individuales ba- tidos, en húmedo	343	320
Cordoncillos, acondi- cionados	422	384
Cordoncillos, seca- dos en estufa	515	451

244883



244883

20



Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 29 de Noviembre de 1957, bajo el número 699.516 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial

5

N O T A

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:

10

1º.- Un procedimiento para la fabricación de hilos, fibras, películas y productos artificiales similares, con un carácter pelicular total, en el cual una viscosa, a la que se añade una mezcla de un poliepoxi etano y un compuesto de amonio cuaternario etoxilado, con actividad catiónica, se hila en un baño ácido de hilatura, que con preferencia contiene ácido sulfúrico, y que tiene además por lo menos 2% en peso de una sal de cinc soluble, caracterizado porque se trata una viscosa en la cual la mezcla de los compuestos modificadores consiste en 40 a 80% del compuesto de amonio cuaternario etoxilado con actividad catiónica y 60 a 20% del poliepoxi etano.

15

20

2º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1, caracterizado porque se hila una viscosa que contiene por lo menos 2% en peso de la mezcla de las sustancias modificadores referido al peso de la celulosa en la viscosa.

25

3º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 o 2, caracterizado porque se hila una viscosa con un contenido de celulosa de 5,5 a 8% en peso, un contenido de álcali de 4 a 6% en peso y un índice NH_4Cl de 10 a 18.

30

4

244883

20 NOV



4º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque se hila una viscosa a la cual se han añadido los compuestos modificadores antes de la operación de maduración.

5 5º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque se hila una viscosa en un baño de coagulación que contiene menos de 7% en peso de ácido sulfúrico.

10 6º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque los productos recién hilados se estiran al menos en 50% con preferencia en un segundo baño débilmente ácido, con una temperatura superior a 80°C.

15 7º.- Un procedimiento para la fabricación de hilos, fibras, películas y productos similares artificiales con un carácter pelicular total, en el cual una viscosa, a la cual se añade una mezcla de un poliepoxi etano y un compuesto de amonio cuaternario etoxilado con actividad catiónica, se hila en un baño ácido de hilatura, que con preferencia contiene 20 ácido sulfúrico, y que tiene además por lo menos 2% en peso de una sal de cinc soluble, en esencia como se ha descrito en lo que antecede y como se ha ilustrado con referencia a los Ejemplos.

25 8º.- Un procedimiento para la fabricación de hilos, fibras y películas a partir de viscosa.

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

244883

20 NOV. 1958



Esta Memoria consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

20 NOV. 1958

P. A.

Alberto de Elizalde
Euzkadi

MLM/.