

15.900.1960

P.- 19.589

"Strahlungsvernetzung komb. I und II"

257771



257771

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

D E

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

formulada el 30 de Abril de 1960, con el N° 257.771

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de HEBERLEIN & CO. AG. entidad suiza, establecida en Wattwil, Suiza,

por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR MATERIAL

TEXTIL CIELOSICO "

Se ha intentado ya lograr la mejora de material textil celulosico por la acción de rayos ionizantes.- Se suponía que por la irradiación se conseguiría una variación de la estructura física de dos modos distintos, a saber: cabía esperar un aumento de la resisten-

5

257771



cia y ocurriría una degradación química de la estructura
celulósica, y se llegaría, pues, a encontrar una dosis
crítica de la radiación con la cual prevalecerían los
efectos favorables.- En los ensayos arriba indicados
5 quedó establecido que por la acción de una dosis de ra-
diación relativamente alta sobre un textil celulósico apa-
recía una disminución muy fuerte del grado de polimeriza-
ción y con ello prácticamente una destrucción del textil.-
Por la acción de dosis de radiación relativamente bajas no
10 pudo comprobarse el aumento de resistencia esperado.

Pues bien, se encontró que puede lograrse
una mejora de las propiedades mecánicas de textiles celu-
lósicos con ayuda de rayos ionizantes, especialmente de
rayos gamma o Roentgen sometiendo el material textil du-
15 rante y/o después de la irradiación a una calefacción, con
lo cual aparece un entrecruzamiento entre los átomos de
carbono de las cadenas moleculares, sometiendo en caso ne-
cesario el material textil antes de la irradiación a un
tratamiento químico que favorezca el entrecruzamiento.-

20 El material textil celulósico tratado conforme al invento
es insoluble en una solución amoniacal corriente de óxido
de cobre, pero es aún hinchable, y presenta en comparación
con el textil no tratado un fuerte aumento de resistencia
al rozamiento, continuando aproximadamente igual la resis-
25 tencia a la rotura.- En tejidos finos de hilos relativa-
mente muy retorcidos, cómo crespón y marquesina, que tie-
nen una fuerte tendencia a encoger, se logra una resisten-
cia a encoger por el lavado y con ello una buena estabili-
zación de las dimensiones.- Estos efectos del invento



257771

T A B L A 2

Dosis total irradiada en Röntgen	Degradación secundaria en % al cabo de días despues de la irradiación					
	Días 1	3	5	10	30	40
5×10^4	5	8	10	12	13	13
10^5	6	10	13	15	17	17
5×10^5	7	12	15	20	20	21
10^6	8	15	20	23	25	25

5

10 Para evitar, pues, una degradación demasia-
do intensa de la celulosa, debe mantenerse tanto la degra-
dación primaria cómo la secundaria en límites tolerables.-
Por irradiación con una dosis de radiación mediana a peque-
ña puede evitarse una fuerte degradación primaria.- Pero,

15 no obstante, para lograr el entrecruzamiento de las cade-
nas de celulosa, deseado, se calienta el material, debiendo
admitirse que con ello los grupos hidroperóxido se trans-
forman en radicales, los cuales por su parte reaccionan
entre sí por la acción del calor y producen así un entre-
cruzamiento o una formación entrecruzada de puentes entre

20 los átomos de carbono de las cadenas moleculares, pero con
el entrecruzamiento así logrado se evita también por otra
parte la degradación secundaria de la celulosa.

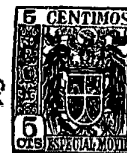
25 Se ha demostrado que se presentan condicio-
nes especialmente favorables para el entrecruzamiento y
una degradación lo más pequeña posible de la celulosa si
el textil celulósico a irradiar presenta un elevado con-
tenido de humedad, por lo menos de 20%, y mejor de 30-40%
de humedad.- Esta medida actúa favorablemente en especial



257771

realizando la irradiación en presencia de aire.- El
procedimiento del invento se puede emplear sobre texti-
les de toda clase, especialmente estructuras planas.-
Hay que considerar en primer lugar tejidos, géneros de
5 punto o bellones de fibras de celulosa natural, cómo al-
godón, o de celulosa regenerada o estructuras planas con-
teniendo fibras de celulosa natural y regenerada.- El
procedimiento se puede aplicar también, sin embargo, a
hilos, fibras o hebras textiles.

10 Cómo radiación ionizante hay que consi-
derar en primer término una radiación gamma o Roentgen,
pero el efecto del invento se puede lograr también con
ayuda de rayos beta.- Cómo fuente de radiación para la
radiación gamma pueden servir p.ej. Co^{60} , Cs^{137} ó pro-
15 ductos de escisión del U^{235} .- La duración de la irra-
diación puede ser entre unos 10 segundos y 4 horas, con
lo cual se irradia una dosis total entre 10^3 y 10^7 Roent-
gen.- El textil irradiado se calienta de preferencia des-
de unos segundos hasta unos minutos con ayuda de aire de
20 temperatura conveniente o gases inertes, vapor de agua ó
agua caliente.- Si se realiza la irradiación del material
textil en presencia de aire, lo conveniente es lograr una
calefacción hasta unos 70 a 80° C.- Si, por el contrario,
la irradiación del material textil se realiza en ausencia
25 de aire, p.ej. en vacío o en un gas inerte, la temperatura
de calefacción puede reducirse a 50 ó 60°C.- También es
posible realizar simultáneamente la irradiación y la cale-
facción del textil y realizar en caso necesario una cale-
facción posterior a la misma o a diferente temperatura.-



257771

calis, se pueden introducir en las cadenas celulósicas grupos laterales que se pueden activar fácilmente por la radiación.- Además, el material textil se puede impregnar con compuestos etilenimínicos y hacerlo reaccionar con éstos por calefacción por encima de 100°C en presencia de un catalizador ácido.- Finalmente, el material textil celulósico se puede transformar también topoquímicamente por tratamiento por medio de compuestos halogenados aromáticos que lleven en posición o-, m- ó p- respecto al halógeno un sustituyente alifático, especialmente grupos isopropilo.- Estos compuestos son p. ej. ácidos o-, m-, p-carboxílicos, fenoles o alcoholes o sus derivados, cómo p. ej. cloroderivados de isopropilbenceno, isobutilbenceno, 1- [1'-meto-butil] benceno (β -fenilpentano), 1- [1'-meto-amil] benceno (β -fenilhexano), 1- [1'1⁴-dimeto-amil] benceno (β -metil-fenilhexano), 1- [1'-metoheptil] benceno (β -feniloctano) o 4-oxi-1- [diisopropilcarbin.] benceno (dipropil-carbin-fenol), 4-sec-octil-fenol (alcohol β -fenilisoamílico), etc.-

Los ésteres o éteres que de aquí se originan se pueden activar fácilmente en el grupo isopropilo.- Con textiles celulósicos pretratados topoquímicamente se puede lograr ya el efecto deseado por una calefacción subsiguiente a 30 ó 40°C siempre que tal calefacción sea absolutamente necesaria.

El material textil celulósico se puede tratar además para protección contra una degradación demasiado intensa por la radiación con agentes químicos protectores contra los rayos, con lo cual en ciertos casos



87771

aparece una unión química de estos últimos con la celu-
losa.- Como agentes químicos de éste tipo son apropia-
dos p. ej. cisteína, cistina, fenoles, como pirogalol, y
además cloruro de metansulfonilo.- El material textil
5 tratado con el agente protector contra los rayos se pue-
de someter una dosis de radiación notablemente mayor que
el material no tratado y por tanto en la irradiación se
pueden formar notablemente más posiciones activas.- Bas-
ta también someter el material textil durante o después
10 de la irradiación, en caso de que haya de ser indefecti-
blemente calentado, a una calefacción relativamente pe-
queña, p. ej. a unos 30° C.

El invento se aclara más detalladamente
mediante los siguientes ejemplos:

15

E J E M P L O 1:

Un tejido de imitación de popelín con 36/19
hilos por 1/4 de pulgada francesa y con el número de fi-
bras inglés 40/30 de urdimbre y trama, se gasea, se desa-
presta y se decolora.- Después de ésto se somete en pre-
20 sencia de aire a 20°C a la acción de una fuente de radia-
ción gamma (Cs^{137}) durante 15 segundos a 20°C, de modo que
se irradia en el tejido una dosis total de $0,25 \times 10^6$ Roent-
gen.- El tejido se calienta después durante unos 10 minu-
tos a unos 80°C por medio de vapor de agua recalentado.-
25 El tejido tratado es insoluble, pero aún hinchable en una
disolución amoniacal corriente de óxido de cobre.- La re-
sistencia a la rotura en la dirección de la trama, medida
con un aparato de péndulo, es de 20,8 Kg por 2,5 cm de
anchura de banda (22 Kg en el tejido no tratado).- La



257771

resistencia al rozamiento, medida con un aparato de ensayo, que contenía una placa la cual giraba sobre la superficie del tejido y estaba ferrada con un tejido de lana normalizado, es de 96800 vueltas (15800 vueltas en el tejido no tratado).- El grado medio de polimerización del tejido disminuye durante el tratamiento de 1500 a 1420.

E J E M P L O 2:

Un tejido mixto pretratado del modo usual, cuyos hilos de trama y urdimbre constan de 70% de algodón y 30% de lana de celulosa, se somete en el vacío a la acción de una fuente de radiación gamma (Co^{60}) durante 3 horas, de modo que se irradia en el tejido una dosis total de unos 2×10^6 Roentgen.- El tejido se calienta después durante unos 10 minutos a unos $55^{\circ}C$ mediante una corriente de aire caliente.- El tejido tratado es insoluble, pero aún hinchable, en una solución amoniacal corriente de óxido de cobre.- Presenta frente al material de partida una resistencia al rozamiento fuertemente aumentada y una resistencia a la rotura sólo insignificamente disminuida.

E J E M P L O 3:

Un tejido de algodón reforzado pretratado del modo usual se sumerge durante 2-3 minutos en una solución de cloruro de isopropilbenceno en piridina, mezclados en la proporción de 2:8, y se exprime a 100%.- El tejido así tratado se calienta durante 5 minutos a $70-80^{\circ}C$.- Después se lava y se seca.- El tejido así modificado topocquímicamente se calienta a $35^{\circ}C$ en una corriente de aire



257771

caliente y se somete simultáneamente durante 5 segundos a la acción de una fuente de radiación Roentgen, con lo cual se irradia una dosis total de $0,8 \times 10^5$ Roentgen.-

El tejido así tratado es completamente insoluble, pero aún hinchable, en una solución amoniacal de óxido de cobre.- Presenta en comparación con el tejido no tratado una resistencia al rozamiento fuertemente aumentada y una resistencia a la rotura sólo insignificamente disminuida.

10 E J E M P L O 4:

Un tejido de gabardina de lana de celulosa se trata con una solución acuosa al 1% de cistina, se exprime a 100% y se seca a unos 80°C.- El tejido sometido a éste tratamiento de protección contra los rayos se somete después en presencia de aire a 20°C a la acción de una fuente de radiación gamma (Co^{60}) durante 20 segundos, de modo que se irradia una dosis total de unos $2,5 \times 10^6$ Roentgen.- Después se calienta el tejido durante unos 10 minutos a 40°C mediante una corriente de aire caliente.- El tejido así obtenido, cuya capacidad de hinchamiento en soluciones amoniacales de óxido de cobre está reducida, presenta en comparación con el material de partida una resistencia al rozamiento fuertemente aumentada.

25 E J E M P L O 5:

Crespón de algodón con 16/14 hilos por 1/4 de pulgada francesa y con el número de hilos inglés 100/2 y 100/2 de trama y urdimbre se gasea, se desapresta y se decolora.- Después se somete el tejido en presencia



25777

de aire a 20°C a la acción de una fuente de ⁶⁰Co de radiación gamma durante 3 horas, de modo que se irradia en el tejido una dosis total de 1,1x10⁶ Roentgen.- El tejido se calienta luego durante 5 minutos a 60°C mediante una corriente de aire caliente; después de éste tratamiento es insoluble, pero aún hinchable, en una solución amoniacal corriente de óxido de cobre.

Se midieron recortes del tejido tratado así como del tejido de partida no tratado, se sometieron tres veces a una cocción de 30 minutos con una solución de jabón, se secaron sin estirar y se midieron de nuevo, con lo cual se establecieron los siguientes resultados:

	Tejido tratado -----	Tejido no tratado -----
Encogimiento en la dirección de la urdimbre	1,3%	5%
Encogimiento en la dirección de la trama	1,3%	9%

EJEMPLO 6:

Una marquesina de algodón mercerizada, con 16/18 hilos por 1/4 de pulgada francesa y con el número de hilos inglés de 100/2 y 100/2 de trama y urdimbre, se irradia y se calienta cómo se describió en el Ejemplo 5.

Recortes del tejido tratado, así como del material de partida no tratado, se midieron, se lavaron, se secaron y se midieron de nuevo como se describió en



57771

el Ejemplo 5, con lo cual se obtuvieron los siguientes resultados:

	Tejido tratado -----	Tejido no tratado -----
Encogimiento en la dirección		
5 de la urdimbre	2,1%	12%
Encogimiento en la dirección		
de la trama	2,5%	18%

E J E M P L O 7:

10 Un tejido de imitación de popelín de algodón pretratado del modo usual, que presenta una humedad del 35%, se expone en presencia de aire a la acción de una fuente de radiación gamma (⁶⁰Co) y se irradia en el tejido una dosis total de 6x10⁵ Röntgen; después se

15 calienta a 80°C durante unos 5 minutos mediante una corriente de aire caliente.- El tejido tratado es insoluble, pero aún hinchable, en una solución amoniacal corriente de óxido de cobre y presenta -comparado con el material de partida- una resistencia fuertemente aumentada

20 frente al rozamiento y una resistencia a la rotura sólo un poco disminuida.

E J E M P L O 8:

25 Un tejido de algodón reforzado pretratado del modo usual, que presenta una humedad del 40%, se somete en presencia de aire a una fuente de radiación gamma (⁶⁰Co) y se irradia en el tejido una dosis total de 8x10⁵ Röntgen; después se calienta durante 5 minutos por trata-

257771



miento en agua hirviente.- Después de éste tratamiento el tejido es insoluble, pero aún hinchable, en una solución amoniacal corriente de óxido de cobre y presenta -comparado con el material de partida- una resistencia fuertemente aumentada contra el rozamiento, con resistencia a la rotura sólo un poco disminuida.

E J E M P L O 9:

Un tejido de popelín de algodón, que presenta una humedad entre 20 y 30%, se somete en vacío a temperatura ambiente a la acción de una radiación gamma, con lo cual se irradia una dosis total de $5,5 \times 10^5$ rad.- El tejido así tratado es insoluble, pero aún hinchable, en una solución amoniacal corriente de óxido de cobre.- Presenta frente al material de partida propiedades considerablemente modificadas:

	Material de partida	Material irradiado
Angulo de arruga en urdimbre y trama en °:	40/50	100/105
Resistencia a la rotura: . .	17,6	19,2
Resistencia al rozamiento en vueltas:	17200	27700

La resistencia a la rotura se ensayó en la dirección de la trama en bandas de 2,5 cm de anchura con un aparato de péndulo.- La resistencia al rozamiento se realizó con un aparato de ensayo que contenía una placa, la cual está cubierta con un paño de lana normalizado y gira sobre la superficie del tejido.



257771

EJEMPLO 10:

Un tejido cómo el descrito en el Ejemplo 9 se somete a temperatura ambiente en una atmósfera de nitrógeno a la acción de una radiación gamma, con lo cual se irradia una dosis total de $3,3 \times 10^5$ rad.- El tejido así tratado es insoluble, pero aún hinchable, en una solución amoniacal corriente de óxido de cobre, y presenta frente al material de partida propiedades considerablemente modificadas:

	Material de partida -----	Material irradiado -----
10		
	Angulo de arruga en urdim-	
	bre y trama en °:	45/50 95/105
	Indice de rotura:	16,8 20,5
15	Resistencia al rozamiento	
	en vueltas:	17800 32400

EJEMPLO 11:

Un tejido de imitacion de popelín, que presenta una humedad del 40%, se somete en un vacío de 10 mm Hg a temperatura ambiente a la acción de una radiación gamma, con lo cual se irradia una dosis total de $1,1 \times 10^5$ rad.- El tejido así tratado es insoluble, pero aún hinchable en una solución amoniacal corriente de óxido de cobre.- Presenta frente al material de partida propiedades considerablemente modificadas:

257771



	Material de partida -----	Material irradiado -----
Angulo de arruga en trama y urdimbre en ⁰ :	40/45	110/115
5 Resistencia a la rotura en urdimbre y trama:	18,5/13,6	18,9/14,1
Resistencia al rozamiento en vueltas:	13200	38500

10 Esta solicitud, que corresponde a la
presentada en Suiza, el 21 de Mayo de 1959, bajo el nú-
mero 73.496, 7 de Septiembre de 1959, núm. 77.907, 7 de
Diciembre de 1959, núm. 81.541 y 18 de Marzo de 1960,
núm. 3087/60.

15

20

--- N O T A ---

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

1ª. - Un procedimiento para mejorar material
textil celulósico con ayuda de rayos ionizantes, en espe-
cial rayos gamma o Roentgen, caracterizado porque el mate-
rial textil durante y/o después de la irradiación, a los



257771

5 fines de una reticulación o de una formación de puentes reticulante entre los átomos de carbono de las cadenas moleculares, es sometido a un calentamiento, y eventualmente antes de la irradiación a un tratamiento químico que favorece la reticulación.

2º. - Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque la irradiación del material textil se realiza en presencia de oxígeno del aire.

10 3º. - Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque la irradiación del material textil se realiza en ausencia de oxígeno del aire.

4º. - Un procedimiento según el punto 3º, caracterizado porque la irradiación del material textil se realiza en el vacío.

15 5º. - Un procedimiento según el punto 3º, caracterizado porque la irradiación del material textil se realiza en un gas inerte.

20 6º. - Un procedimiento según los puntos 1º a 5º, caracterizado porque el material textil se expone a la acción de un manantial de radiaciones durante un periodo de entre 10 segundos y 4 horas, irradiándose una dosis total de entre 10^3 y 10^7 Roentgen.

25 7º. - Un procedimiento según los puntos 1º a 5º, caracterizado porque el calentamiento del material textil se realiza a una temperatura entre 50 y 80°C.

8º. - Un procedimiento según los puntos 1º a 7º, caracterizado porque el calentamiento del material textil se realiza inmediatamente después de la irradiación.



257771

9^a. - Un procedimiento según los puntos 1^a a 7^a, caracterizado porque el calentamiento del material textil se realiza desde algunas horas a algunos días después de la irradiación.

5 10^a. - Un procedimiento según los puntos 1^a a 7^a, caracterizado porque la irradiación y el calentamiento se realizan simultáneamente.

10 11^a. - Un procedimiento según el punto 1^a, caracterizado porque el material textil, sin calentamiento simultáneo o posterior, se somete a la irradiación en ausencia de un contenido sustancial de oxígeno, especialmente oxígeno atmosférico o aire.

15 12^a. - Un procedimiento según los puntos 1^a a 11^a, caracterizado porque el material textil, antes de la irradiación, se trata con un medio químico que provoca su modificación topoquímica.

20 13^a. - Un procedimiento según el punto 12^a, caracterizado porque la modificación topoquímica del material textil se realiza por medio de un compuesto aromático que, en la posición orto-meta o para respecto al punto de unión con la cadena celulósica, lleva un sustituyente alifático con átomos de carbono secundarios, especialmente grupos isopropilo.

25 14^a. - Un procedimiento según el punto 13^a, caracterizado porque la modificación topoquímica del material textil se realiza con benzocloruro de p-isopropilo.

15^a. - Un procedimiento según los puntos 1^a a 11^a, caracterizado porque el material textil, antes de la irradiación, se trata con un medio químico que lo pro-



257771

tege contra la irradiación.

5 16º. - Un procedimiento según el punto 15º, caracterizado porque en el material textil tratado previamente con medios químicos protectores contra la irradiación se irradia una dosis total de 10^6 a 10^7 Roentgen.

17º. - Un procedimiento según los puntos 1º y 12º a 16º, caracterizado porque el calentamiento del material textil se realiza a una temperatura entre 30 y 50º.

10 18º. - Un procedimiento según los puntos 1º y 2º, caracterizado porque el material textil a tratar contiene al menos 20% de humedad.

19º. - Un procedimiento según el punto 18º, caracterizado porque el material textil a tratar contiene 30 a 40% de humedad.

15 20º. - Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque como material textil a tratar se emplean tejidos finos de hilos relativamente muy torcidos como voile y marquisette.

20 21º. - UN PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR MATERIAL TEXTIL CELULOSICO.)

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

Esta Memoria consta de dieciocho hojas escritas por una sola de sus caras.

Madrid, 15 SEP. 1960

P. A.
Alberto de Echebur
por Poder

ENG. *[Signature]*