



258722

258722

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 7 de Junio de 1.960, con el número 258.722

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de AMERICAN VISCOSE CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 1617 Pennsylvania Boulevard, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE PRODUCIR CUERPOS CONFORMADOS DE CELULOSA REGENERADA".

Este invento se refiere a la producción de cuerpos formados de celulosa regenerada a partir de viscosa, y más particularmente a filamentos y fibras de celulosa regenerada a partir de viscosa.

5 Los cuerpos formados de celulosa regenerada a partir de viscosa, tal como filamentos, obtenidos por métodos corrientes, están constituidos por una piel o porción de vaina exterior y una porción de núcleo, con una línea neta de demarcación entre ambas. La sección transversal de los filamentos presenta una superficie exterior muy irregular o dentada, cuando hay presentes en el baño de hilado incluso pequeñas canti-

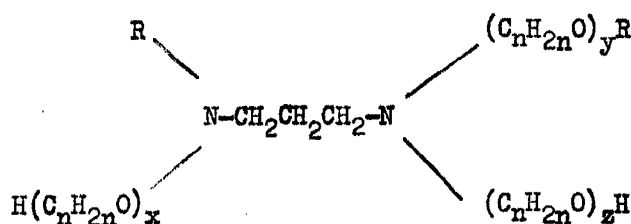
258722



dades de sales de cinc o de algunas otras sales de metales polivalentes. Las porciones de piel y núcleo del filamento representan diferentes estructuras y estas diferentes porciones poseen características diferentes de hinchamiento y tinción, permitiendo estas últimas una fácil identificación de piel y núcleo. La estructura superficial netamente irregular y dentada tiene una resistencia a la abrasión relativamente baja y retiene fácilmente partículas extrañas, tal como la suciedad. Aunque la porción de núcleo posee una resistencia a la tracción relativamente elevada, tiene una resistencia a la abrasión baja, y una vida de flexión baja, está sujeta a fibrilación y es relativamente rígida.

Se ha descubierto ahora que la presencia en la misma de pequeñas cantidades de ciertos aductos de óxido de alquileo con propileno diamina N-alcohol grasa, solubles en álcali, da como resultado la producción de cuerpos formados de celulosa regenerada, tal como filamentos, películas, hojas y análogos, compuestos totalmente de piel y que tienen propiedades y características mejorada, con tal que la cantidad del aducto se mantenga dentro de ciertos límites y la composición del baño de hilado se mantenga dentro de ciertos límites de composición que se describirán más adelante. Las características que se distinguen más fácilmente, en comparación con los filamentos corrientes incluyen una superficie uniforme, no dentada y los filamentos están constituidos totalmente por piel.

Este invento se refiere al uso de compuestos que pueden denominarse N-alcohol graso N-(omega-hidroxi polioxialquileo)-N'-di(omega-hidroxi polioxialquileo) propileno diaminas, tal como se representan por la fórmula



258722



donde R es una cadena hidrocarbonada normal o alcoholo graso de 8 a 18 átomos de carbono n es 2 ó 3, x , y y z son números enteros, y la suma de x , y y z es de 10, aproximadamente a 100 aproximadamente o más, preferiblemente entre 15 y 50, aproximadamente.

5 Estos compuestos pueden derivar de alcoholaminas altas primarias grasas. La amina puede ser relativamente pura tal como la capril-, lauril-, estearil-, metil-, etil-, o butil-amina. O también, pueden emplearse las alcoholaminas grasas que se encuentran en el comercio, que derivan de grasas y aceites animales y vegetales, tal como aceite de nuez de co-
10 co, aceite de semilla de algodón, aceite de maíz, aceite de soja, aceites de palma, aceite de cacahuate, sebo y análogos y los aceites y grasas hidrogenados. Tales alcohol-aminas grasas están constituidas por una mezcla de aminas de las cadenas hidrocarbonadas normales largas o cadenas alcoholo grasas de los ácidos grasos obtenidos a partir de la grasa o aceite
15 particular, teniendo las cadenas el mismo número de átomos de carbono que los ácidos grasos de que proceden. Así, por ejemplo, una amina grasa o alcohol-amina grasa derivada de aceite de nuez de coco, por ejemplo, estará constituida por una mezcla de aminas grasas en la que las aminas individuales tienen radicales alcoholo grasos de 8 a 18 átomos de car-
20 bono, con las aminas individuales en una distribución correspondiente a la distribución de los ácidos grasos de aceite de nuez de coco. Para esta alcoholamina grasa específica, la lauril-amina constituiría aproximadamente 50% de la mezcla.

25 La N-alcohol propileno diamina grasa se hace reaccionar con un óxido de alquileo, por ejemplo, óxido de etileno u óxido de propileno, para formar un aducto de óxido de alquileo con la diamina. Los aductos pueden tener cadenas hidroxipolioxialquileo de longitudes diferentes reemplazando a cada uno de los átomos de hidrógeno amínicos, y las uni-
30 dades, óxido de alquileo no están en todos los casos igualmente distri-

258722



buidas en los aductos. Teóricamente, un aducto que contenga un promedio de 15 unidades óxido de alquileno por molécula de la diamina, correspondiente a la fórmula anterior en la que cada uno los x , y y z valen 5. Los aductos tienen que tener suficiente solubilidad en álcali para disolverse en la viscosa. El aducto puede añadirse convenientemente a la viscosa en forma de una solución en álcali o en agua. Es lógico que, para todas las aplicaciones prácticas en las que entre en consideración el coste, la facilidad de preparación, la disponibilidad comercial y la solubilidad en agua y en soluciones alcalinas, tal como una solución alcalina al 6%, se prefieren los aductos de óxido de etileno. Según esto, el invento se describirá con referencia a los aductos de óxido de etileno.

La cantidad del aducto que se incorpora en la viscosa tiene que ser, por lo menos, 3%, aproximadamente, en peso de la celulosa contenida en la viscosa, y puede variar hasta 5%, aproximadamente, variando, preferiblemente, la cantidad entre 3,5% y 4,5%. Las cantidades menores no conducen a la obtención de productos constituidos totalmente de piel, y las cantidades mayores influyen de modo desfavorable en las propiedades físicas de los productos. Las cantidades comprendidas dentro de los límites preferidos son las más eficaces para mejorar las características y las propiedades de los productos. El aducto puede añadirse en cualquier fase que se desee en la producción de la viscosa, por ejemplo, en la preparación de la pulpa de madera refinada para la fabricación de viscosa, antes o durante la fragmentación o trituración de la alcalicelulosa, a la celulosa xantatada, mientras se está disolviendo en la solución alcalina, o a la solución de viscosa antes o después de la filtración. El aducto o modificador se agrega preferiblemente después de que el cantato de celulosa se ha disuelto en la solución alcalina y antes de la filtración.

La viscosidad puede contener desde 4%, aproximadamente, hasta 10%, aproximadamente, de celulosa, escogiéndose la fuente particular

258722



de la celulosa según el uso final a que se destine el producto de celulosa regenerada. El contenido de sosa cáustica puede ser desde 4 %, aproximadamente, hasta 8 %, aproximadamente, y al contenido de sulfato de carbono puede ser desde 30 %, aproximadamente hasta 50 %, aproximadamente, calculado con relación al peso de la celulosa. La viscosa modificada, es decir, una viscosa que contiene la pequeña cantidad del aducto, puede tener un índice en el ensayo salino con cloruro sódico, superior a 8, aproximadamente, y preferiblemente superior a 9, aproximadamente, en el momento del hilado o la extrusión.

10 Para obtener los mejoramientos enumerados anteriormente, es esencial que la composición del baño de hilado se mantenga dentro de límites bien definidos. La presencia del aducto en la viscosa combinada con estos baños de hilado limitados da como resultado la producción de hilos de propiedades mejoradas, tal como tenacidad elevada, gran resistencia a la brasión, gran resistencia a la fatiga y constituidos por filamentos compuestos enteramente de piel.

15 Genéricamente, y según se expresa en la técnica industrial, el baño de hilado es un baño de hilado con mucho cinc y poco ácido. El baño debe contener desde 10 %, aproximadamente, hasta 25 %, aproximadamente, de sulfato sódico, y desde 3 %, aproximadamente, hasta 15 %, aproximadamente, de sulfato de cinc, preferiblemente desde 15 % a 22 % de sulfato sódico y desde 4 % a 9 % de sulfato de cinc. Puede haber presentes otros sulfatos metálicos, tales como de hierro, manganeso, níquel y análogos, y pueden reemplazar parte del sulfato de cinc. La temperatura del baño de hilado puede variar desde 25° C, aproximadamente hasta 80° C, aproximadamente, preferiblemente, entre 45° C., aproximadamente, y 70° C, aproximadamente. Según se bien conocido en la práctica corriente de esta técnica, algunas de las propiedades físicas, por ejemplo, la resistencia a la tracción, varían en razón directa con la temperatura del baño de hilado. Así, en la producción de filamentos para aplicaciones en cuerda

258722



de neumáticos según el método de este invento, el baño de hilado se mantiene preferiblemente a una temperatura comprendida entre 55° C., aproximadamente y 65° C., de manera que se obtenga la elevada resistencia a la tracción deseada.

5 El contenido ácido del baño de hilado está equilibrado frente a la composición de la viscosa. El límite inferior de la concentración ácida, según es bien conocido en esta técnica, está justamente por encima del punto de formación de nudos, es decir, la concentración a la cual aparecen pequeñas mechas de viscosa no coagulada en la hebra cuando sale del baño de hilado. Para la operaciones comerciales, la concentración 10 ácida del baño de hilado se mantiene generalmente alrededor de 0,4 % a 0,5 % por encima del punto de formación de nudos. Para cualquier composición específica de viscosa, la concentración ácida del baño de hilado tiene que mantenerse por encima del punto de formación de nudos y por debajo del punto en el que la neutralización del álcali de 15 la viscosa es suficientemente rápida para formar un filamento que tiene una piel y un núcleo. Existe una concentración ácida máxima para cada composición específica de viscosa, pasada a la cual la neutralización es suficientemente rápida para producir filamentos que tienen 20 una piel y un núcleo. Por ejemplo, en general, la concentración ácida de los baños de hilado que son satisfactorios para la producción de los productos todo piel a partir de viscosa con 7 % de celulosa, y 6% de álcali y que contiene el aducto, está comprendida entre 5 %, aproximadamente y 8,5 %, aproximadamente. La concentración ácida puede 25 de aumentar a medida que aumenta la cantidad de aducto, y también a medida que aumenta el índice del ensayo salino de la viscosa. Sin embargo, hay un límite superior para la concentración ácida basado en la cantidad de aditivo o modificador y en la concentración de álcali en la viscosa. No pueden obtenerse productos todo piel, si se aumenta la con-

2587-2



centración ácida por encima del valor máximo, aunque se aumente la cantidad del aducto más allá de 5 %. aproximadamente, mientras se mantienen constantes otras condiciones. Pueden emplearse cantidades menores de ácido sulfúrico. Las cantidades mayores de ácido sulfúrico originan productos que tienen piel y núcleo. Una disminución de la cantidad de modificador, la disminución del contenido de sosa cáustica, o la disminución del índice salino de la viscosa reduce la concentración ácida máxima permisible para la producción de filamentos todo piel. La concentración máxima de ácido que es permisible para la producción de productos todo piel es 9 %, aproximadamente.

La presencia de los aductos en la viscosa retarda la coagulación y, por consiguiente, hay que reducir la cantidad de modificador empleada a velocidades de hilado elevadas. Así, por ejemplo, para características físicas óptimas de un hilo todo piel obtenido a partir de una viscosa según se ha indicado arriba, y a una velocidad de hilado de unos 50 metros por minuto, el modificador se emplea en cantidades del orden de la porción inferior de los límites, por ejemplo de alrededor de 3,5%. La determinación de la concentración máxima y óptima específicas de ácido para cada viscosa específica, baño de hilado y velocidad de hilado, es una cuestión de simple experimentación para los expertos en esta técnica. Como es natural, la viscosa extruída tiene que introducirse o mantenerse en el baño de hilado durante un periodo suficiente para efectuar la coagulación relativamente completa de la viscosa, es decir, la coagulación tiene que ser suficiente de manera que los filamentos no se adhieran entre sí cuando se juntan y se retiran del baño.

En la producción de filamentos para aplicaciones tales como la fabricación de cuerda de neumáticos, los filamentos se estiran preferiblemente después de la retirada del baño regenerante y coagulante inicial. Desde el baño de hilado inicial, los filamentos pueden pasar por un baño acuoso caliente, que puede estar constituido por agua caliente

258722



o una solución ácida diluida, y pueden estirarse de 70 %, aproximadamente a 120 %, aproximadamente, preferiblemente entre 80 % y 100 %.

Los hilos para otras aplicaciones textiles pueden estirarse tan poco como 20 %, dependiendo la cantidad exacta de estiramiento de la tena-
5 ciedad que se desee y de otras propiedades, y del tipo específico de productos que se está obteniendo. Se sobrentenderá que el invento no se limita a la producción de filamentos e hilos, sino que es aplicable también a otros cuerpos formados tal como hojas películas, tubos y análogos. Los filamentos pueden pasarse después por un tubo regenerante
10 final, que puede contener desde 1 %, aproximadamente a 5 %, aproximadamente, de ácido sulfúrico, y desde 1%, aproximadamente a 5 %, aproximadamente, de sulfato sódico, con o sin pequeñas cantidades de sulfato de cinc, si no se ha completado previamente la regeneración.

El tratamiento que sigue al baño regenerante final o la operación
15 de estiramiento, cuando se ha completado la regeneración, puede consistir en una operación lavada, una operación de desulfuración, la aplicación de un material de acabado o plastificante y el secado antes o después de la recogida, o puede incluir otras operaciones convenientes y corrientes, tales como blanqueo y análogos. El tratamiento después de
20 regeneración estará dictado por el tipo específico de cuerpo formado y el uso a que piense destinarse.

Los filamentos de celulosa regenerada preparados a partir de viscosa que contiene las pequeñas cantidades de los aductos e hilada en los baños de hilado de contenido de ácido limitado, tienen una superfi-
25 cie uniforme o no dentada y están constituidos sustancialmente por completo de piel. Debido a la uniformidad de estructura en todo el filamento, las características de hinchamiento y tinción son uniformes en la totalidad de la sección transversal del filamento. Los filamentos producidos de acuerdo con este invento y constituidos totalmente de
30 piel tienen una gran tenacidad y una mayor vida de flexión que los fi-

258722



lamentos según se produce de acuerdo con los métodos anteriormente em-
pleados, lo cual puede atribuirse a la uniformidad en la estructura piel
en todo el filamento. Aunque el torcido de filamentos corrientes por
ejemplo, en la producción de cuerda de neumáticos, da como resultado una
5 pérdida apreciable de resistencia a la tracción, hay una pérdida aprecia-
blemente menor en la resistencia a la tracción en la producción de cuer-
das torcidas a partir de los filamentos constituidos totalmente de piel.
Los filamentos preparados con viscosa que contiene los aductos, tienen
una resistencia a la tracción elevada, en comparación con los filamentos
10 de celulosa regenerada normales, poseen características superiores de
resistencia a la abrasión y la fatiga, y tienen una elevada vida de fle-
xión. Tales filamentos son muy satisfactorios para la producción de
cuerdas para el reforzamiento de productos de caucho, tal como cubier-
tas de neumáticos, pero los filamentos no se limitan a dichos usos y
15 pueden emplearse para otras aplicaciones textiles.

El invento puede ilustrarse con referencia a la preparación de
filamentos de celulosa regenerada a partir de una viscosa que contiene
aproximadamente 7,4 % de celulosa aproximadamente 6,6 % de sosa cáusti-
ca, y con un contenido total de sulfuro de carbono de 36 %, aproxima-
20 damente. Las soluciones de viscosa se prepararon por xantatación de álca-
li celulosa, introduciendo 36 % de sulfuro de carbono, calculado con re-
lación al peso de la celulosa y batiendo durante unas 2 horas y media.
El xantato de celulosa se disolvió luego en solución de sosa cáustica.
El aducto se añadió a la solución de sosa cáustica y se mezoló durante
25 media hora, aproximadamente. La viscosa se dejó madurar después durante
unas 30 horas a 18° C. El aducto era una mezcla de compuestos correspon-
dientes a la fórmula anteriormente dada, en la que los grupos alcoholo gra-
sos de los compuestos derivaban de sebo, y el contenido de óxido de eti-
leno era un promedio de unas 15 unidades por molécula de propilenodia-
30 mina.

8722



5 La viscosa se extruyó por una tobera para formar un hilo de 205-210 deniers, 100 filamentos, a una velocidad según se explica en la tabla que sigue. El baño coagulante y regenerante se mantuvo a una temperatura de unos 60° C. El hilo se pasó sobre un rodillo desde donde se condujo a través de un baño de agua caliente mantenido a unos 95° C. Durante el paso por el baño de agua caliente, el hilo se estiró la cantidad que se indica en la tabla. El hilo se recogió después en una caja de hilado, se lavó hasta quedar libre de ácido y sales, y se secó.

10 Las condiciones específicas de hilado y las propiedades físicas de los hilos se reproducen en la tabla siguiente:

<u>Ejemplo</u>	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>
<u>Viscosa</u>				
% Aducto	4	0	4	0
15 Ensayo salino	8.7	9.2	8.4	8.8
<u>Baño</u>				
% H ₂ SO ₄	7.4	7.4	8.7	8.7
% Z _n SO ₄	6	6	6	6
20 % Na ₂ SO ₄	16	16	16	16
Velocidad de hilado	22	22	36	36
% estiramiento	83	83	76	76
T. seco	3.2	2.8	2.8	2.7
T. húmedo	2.4	2.0	1.9	1.9
25 E. seco	19	19	17	18
E. húmedo	26	25	23	22
% piel	100	65	100	60

30 Nota: velocidad de hilado: velocidad de extrusión de viscosa en metros por minuto. T. seco y T. húmedo: resistencia a la tracción del hilo seco y húmedo, respectivamente, en gramos por denier.



258722

E. seco y E. húmedo: elongación por ciento de hilo seco y húmedo, respectivamente.

5 Los filamentos individuales obtenidos de acuereo con este invento (Ejemplos I y III) tienen una superficie exterior uniforme, n-dentada y están constituidos enteramente por piel, no apreciándose núcleo con aumento elevado (por ejemplo 1500 aumentos). Los filamentos individuales de los hilos de control (ejemplos II y IV) obtenidos a partir de la misma solución de viscosa con adición del modificador e hilando bajo condiciones sustancialmente idénticas, presentan una superficie muy irregular y dentada y están constituidas por 60 %-65%, aproximadamente, de piel, 10 y el resto núcleo, con una línea neta de demarcación entre la piel y el núcleo.

15 Aunque la tenacidad y la elongación son las únicas propiedades descritas, se han elegido a causa de la facilidad y sencillez con que pueden determinarse tales propiedades. Sin embargo, en algunos casos, productos preparados de acuerdo con este invento pueden no presentar mejoramientos en la tenacidad y la elongación y estar constituidos los productos por una estructura de superficie uniforme, todo piel, y poseer resistencia a la abrasión, vida de flexión y otras propiedades mejoradas, según se ha explicado anteriormente. 20

Una de las propiedades del rayón de viscosa que ha limitado sus usos es su hinchamiento en sección transversal relativamente elevado, cuando se moja con agua, alcanzando este hinchamiento desde 65 %, aproximadamente, a 80 %, aproximadamente, para rayón producido por métodos corrientes. Los filamentos de rayón producidos de acuerdo con el método de este 25 invento tienen una característica de hinchamiento en sección transversal apreciablemente menor, alcanzando el hinchamiento de 45 %, aproximadamente a 60 %, aproximadamente.

30 Si se desea, pueden añadirse el baño de hilado pequeñas cantidades de los aductos. Como los aductos son solubles en agua, algo del

258722



modificador será lixiviado del filamento y se encontrará en el baño.

El modificador de este invento puede añadirse a cualquier viscosa que se desee, tal como las que se usan normalmente en la industria, teniendo la composición de viscosa específica explicada arriba, únicamente fines ilustrativos. Los aductos o modificadores pueden añadirse en cualquier fase deseada en la producción de la viscosa y pueden estar presentes en la materia prima celulósica, aunque puede ser necesario ajustar la cantidad presente para producir una viscosa que tenga las proporciones adecuadas del aducto en el momento del hilado.

La denominación piel se emplea para designar aquella porción de filamentos de celulosa regenerada que se tiñe o colorea permanentemente por el siguiente procedimiento. Una sección de microtomo de uno o más de los filamentos montados en un bloque de cera se recoge y se monta sobre una platina con fijador de albúmina de Meyer. Después de quitar la cera en xileno, se coloca la sección en baños sucesivos de alcohol de 60 % y 30 % durante unos pocos momentos cada uno, y se tiñe después en solución acuosa al 2 % de Victoria Blue BS cone (General Dyestuff Corp.) durante 1 a 2 horas. En este momento, toda la sección es azul. Aclabando la sección primero en agua destilada y luego en uno o más baños compuestos de 10 % de agua y 90% de dioxano durante un periodo que varia desde 5 a 30 minutos, según sea el filamento particular, el colorante se elimina totalmente del núcleo dejándole restringido a las áreas de piel.

Aunque se han explicado aspectos preferidos del invento, la descripción se entiende que es ilustrativa y se sobrentenderá que pueden hacerse cambios y variaciones sin apartarse del espíritu y alcance del invento tal como se define por las reivindicaciones que siguen a continuación.

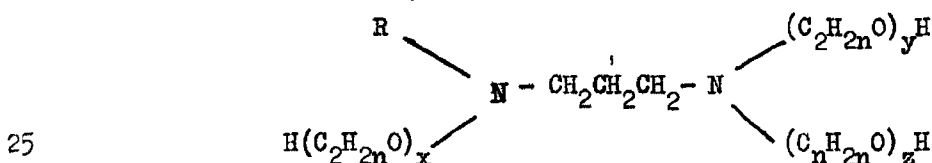


258722

NOTA

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:

- 5 1º.- Un método de producir cuerpos conformados de celulosa regenerada, que consisten sustancialmente en película, caracterizado por expulsar viscosa que contiene una pequeña cantidad referida al peso de la celulosa en la viscosa, de un modificador, siendo dicha pequeña cantidad suficiente para comunicar una superficie lisa no
- 10 estriada y una estructura que en esencia es totalmente pelicular a los cuerpos pero insuficiente para afectar de modo adverso a las propiedades físicas de dichos cuerpos, dentro de un baño acuoso de hilatura que contiene desde 10 a 25% aproximadamente, con preferencia desde
- 15 15 a 22% aproximadamente, de sulfato sódico, desde 3 a 15% aproximadamente, con preferencia de 4 a 9 %, de sulfato de zinc y ácido sulfúrico, excediendo el contenido en ácido sulfúrico del baño de hilatura al punto de formación de nudos pero estando por debajo de la concentración a la cual la neutralización de la sosa cáustica de la viscosa es suficientemente rápida para producir cuerpos con forma de
- 20 película y núcleo correspondiendo el modificador a la fórmula:



donde R es una cadena hidrocarbonada alcohol grasa que tiene entre 8

258722



y 18 átomos de carbono, derivada preferiblemente de los ácidos grasos de grasas y aceites naturales, n es 2 ó 3, con preferencia 2, x, y y z son números enteros y la suma de x, y y z está entre 10 aproximadamente y 100 aproximadamente.

5 2º.- Un método según el punto 1º, caracterizado porque está presente en la viscosa desde aproximadamente 3% a aproximadamente 5%, con preferencia desde aproximadamente 3,5 % a aproximadamente 4,5 % del modificador.

10 3º.- Un método según los puntos 1º ó 2º, caracterizado porque el modificador se añade a y se incorpora en la viscosa y la viscosa se madura hasta un punto salino de cloruro sódico no menor de aproximadamente 8 antes de ser expulsada en el baño de hilatura.

15 4º.- Un método según cualquiera de los puntos 1º a 3º, caracterizado porque la viscosa contiene aproximadamente 7,4 % de celulosa, aproximadamente 6,6% de sosa cáustica y aproximadamente 36 % de bisulfuro de carbono.

 5º.- Un método según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque el contenido en ácido sulfúrico no excede de aproximadamente 9 % del baño de hilatura.

20 6º.- Un método de producir cuerpos conformados de celulosa regenerada.

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

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

Madrid,

P. A.

MCR/