

P.- 20.707

AKU 870

"High tenacity viscose rayon"

27 MAY 1931



26 55 82

26 55 82

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ALGEMENE KUNSTZIJDE UNIE N. V., entidad holandesa, establecida en Velperweg 76, Arnhem, Holanda.

por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR HILO DE VISCOSA "

La presente invención se refiere en general a la producción de artículos de forma, de celulosa regenerada a partir de viscosa; y más particularmente a la fabricación de hilo de rayón de viscosa de gran tenacidad.

5 En años recientes, los fabricantes de rayón han llevado adelante una investigación extensa, en un esfuerzo para perfeccionar el producto a fin de utilizarlo en la industria de las cubiertas de neumáticos.

El más reciente desarrollo ha consistido en el descubrimiento de que podían fabricarse hilos de rayón de

10

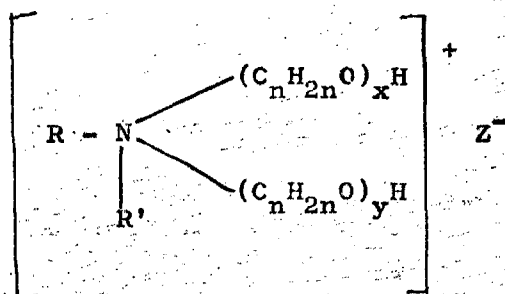
26 55 82



viscosa de gran tenacidad mediante el empleo de modifi-
cadores que retardan el proceso regenerativo en la vis-
cosa y permiten así un mayor estirado, lo cual mejora -
tanto la resistencia como la fatiga.- Para encontrar -
5 ejemplos de los muchos compuestos que se han reivindica-
do como modificadores de la viscosa, pueden verse las -
patentes U.S. números 2.535.044, 2.535,045, 2.536,014 y
2.852.334.

En la solicitud de patente americana nº 609.792,
10 presentada el 14 de septiembre de 1956 y propiedad del
mismo cesionario, se expone un modificador sumamente -
eficaz.- Este modificador es un derivado cuaternario -
de una amina etoxilada.- Los compuestos de éste tipo -
tienen la fórmula general siguiente:

15



20

en la cual R es un radical alquílico, arílico o alicí-
clico de al menos seis átomos de carbono y usualmente -
no más de veinte; R' es un radical alquilo que contiene
de uno a tres átomos de carbono; Z representa un anión que
25 carece esencialmente de actividad superficial, tal como
hidróxido, haluro, sulfato, acetato, etc.; x e y son
números enteros; x más y vale de 2 a 50; y n es tam-
bién un número entero de uno a tres.- Estos compuestos
se conocen en el ramo como "Ethoquads".- Para más des-
30 cripción y aclaraciones del método de preparación de -

26 55 82



estos compuestos, habrá de hacerse referencia a la solicitud de patente arriba mencionada.

En el empleo de los Ethoquads y otros modificadores, los valores mejorados de resistencia que se han obtenido lo han sido a expensas de la facilidad de fabricación.- Los hilos modificados están tiernos hasta que se regeneran completamente; por lo tanto, la concentración de ácido del baño de hilar debe controlarse para asegurar una buena hilabilidad o aptitud de hilatura, una satisfactoria calidad de hilo y una elevada resistencia.- En la mayoría de los casos, los límites del margen de concentración de ácido del baño de hilar entre los cuales se logran estos resultados son muy estrechos y, usualmente, apenas superiores a la mínima concentración de ácido necesaria para mantener una hilabilidad o aptitud de hilatura satisfactoria.- Con el cambio constante del baño ácido de hilar puede verse que es muy difícil mantener la concentración ácida del baño de hilar dentro de los estrechos límites que se exigen.- Si el ácido se encuentra fuera de este margen, habrá una reducción en la hilabilidad satisfactoria, y en algunos casos, puede ocurrir incluso que la solución de viscosa no sea hilable.- Además, habrá una reducción en calidad y resistencia.- Todo esto es naturalmente inconveniente, pero con anterioridad se ha llegado a considerar característico de la hilatura modificada.

Es, por lo tanto, objeto de ésta invención una solución de hilatura de viscosa que puede ser hilada satisfactoriamente en un margen más amplio de concentraciones de ácido.

26 55 82



Otro objeto de ésta invención consiste en una solución modificada para hilatura de viscosa que lleva incorporado un aditamento, el cual permite una hilatura perfeccionada en un margen más amplio de concentraciones de ácido.

Un objeto adicional de este invento consiste en un procedimiento para fabricar hilo de rayón de viscosa, procedimiento que se encuentra libre de las dificultades que presentan los procedimientos ya conocidos.

Otro objeto de ésta invención consiste en un procedimiento para fabricar hilo de rayón de viscosa, en el cual la concentración de ácido del baño de hilar no es tan crítica como en los procedimientos conocidos hasta ahora.

Un objeto adicional del presente invento consiste en un nuevo y perfeccionado aditamento para el tratamiento de la viscosa, que permite una hilatura satisfactoria en un margen más amplio de concentraciones de ácido del baño de hilar.

Estos y otros objetos se irán desprendiendo, para toda persona entendida en la materia, de la lectura de la siguiente descripción detallada de este invento.

Los mencionados objetos de esta invención se logran incorporando a una solución de hilatura de viscosa un lignosulfonato sódico y un derivado cuaternario de una amina etoxilada.- La solución de hilatura de viscosa así mejorada se hace pasar por extrusión a través de una tobera al interior de un baño ácido coagulador que contiene cinc, para formar a base de la misma un mate-

26 55 82



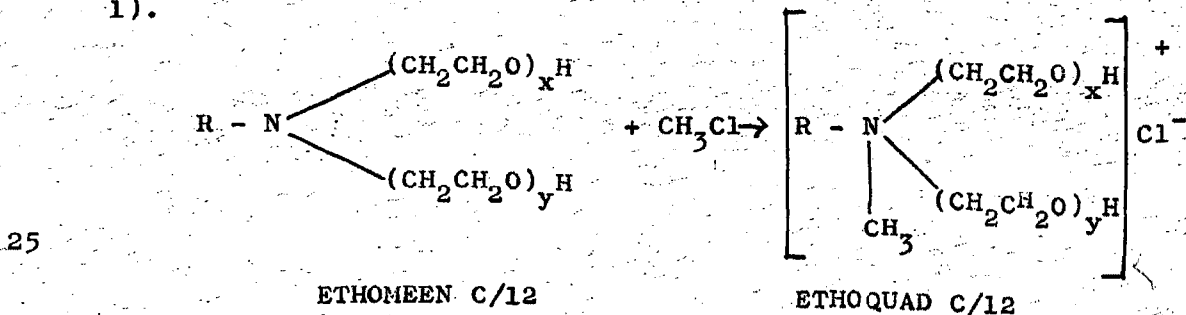
rial filamentario.- A continuación, estos filamentos -
se hacen pasar de preferencia a un segundo baño que contie
ne ácido sulfúrico caliente, donde son estirados.- La
regeneración del hilo se completa así mientras los fila
5 mentos se encuentran en tensión.- Acto seguido, el hi
lo se recoge en forma de paquetes.

El derivado cuaternario de una amina etoxila
da, arriba identificado, que se incorpora a la solución
de hilatura de viscosa, se describe en la solicitud de
10 patente americana nº 609.792.

Estos compuestos, conocidos en el ramo como -
Ethoquads, se obtienen cuaternizando o formando compues
tos cuaternarios, con aductos de óxido de etileno de -
aminas grasas primarias, solubles en álcali, con compues
15 tos alquílicos adecuados.- Estos aductos y su método -
de preparación se describen en la patente U.S 2.852.334,
y se conocen en el ramo como "Ethomeens"

Pueden citarse como ejemplo de estos modifica
dores de viscosa los obtenidos por medio de las reaccio
20 nes siguientes:

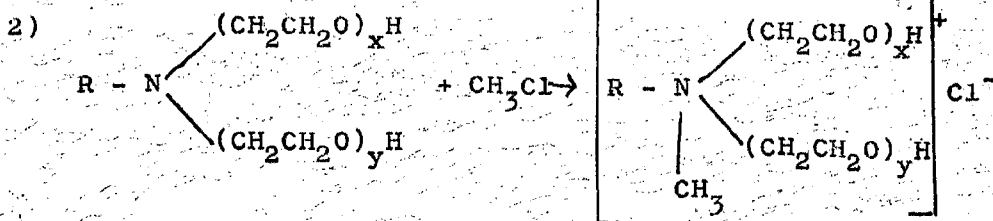
1).



R derivado del aceite de coco

x más y = 2

26 55 82



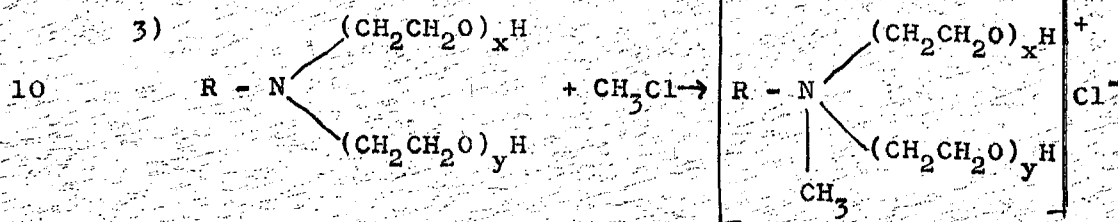
5

ETHOMEEN C/20

ETHOQUAD C/20

R derivado del aceite de coco

x más y = 10



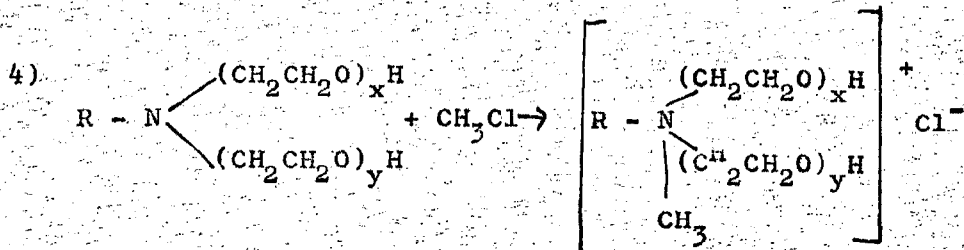
ETHOMEEN C/25

ETHOQUAD C/25

R derivado de ácidos grasos del coco

x más y = 15

15



20

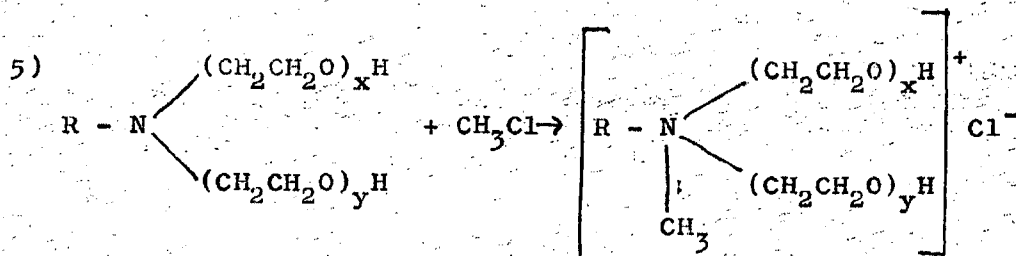
ETHOMEEN S/25

ETHOQUAD S/25

R derivado de ácidos grasos de la soja

x más y = 15

25



ETHOMEEN 18/60

ETHOQUAD 18/60

R derivado de la n-octadecilamina

x más y = 50

30

26 55 82



de la preparación de la solución de hilatura.- Los derivados cuaternarios de una amina etoxilada pueden agregarse en cantidades comprendidas entre aproximadamente 0,5% y 4,0%, basadas en la celulosa recuperable, secada en estufa de la solución de hilatura de viscosa (celulosa que en lo que sigue se denominará CDV).

Los lignosulfonatos de sodio se incorporan de preferencia en cantidades de aproximadamente 0,5% a 3,0% (CDV) en la solución de hilatura de viscosa.- Pueden utilizarse cantidades mayores o menores de uno u otro compuesto sin que materialmente resulten afectadas las propiedades físicas del hilo resultante.

Pueden obtenerse resultados beneficiosos utilizando una solución de hilatura de viscosa que contiene del 4% al 8% de celulosa, del 4% al 8% de contenido alcalino total expresado como NaOH, y del 1,2% al 3,25% de contenido total de azufre.- Si así conviene, pueden emplearse concentraciones mayores o menores sin afectar materialmente a los resultados.- La solución de hilatura de viscosa puede tener un índice de cloruro amónico de 10 a 21, y una viscosidad de hilatura de 30 a 100.- También pueden utilizarse madureces y viscosidades mayores o menores sin afectar apreciablemente a los resultados de esta invención.- Las concentraciones arriba indicadas están basadas en el peso de la solución de hilatura de viscosa.

Los filamentos recién extruídos se dejan ir a través del baño ácido, o de coagulación y de regeneración, en una distancia de 20 a 500 cm; ahora bien, se prefiere una inmersión de 25 a 150 cm.- El baño ácido coagulante

26 55 82



ha de contener de preferencia ácido sulfúrico, sulfato
sódico y sulfato de cinc.- Si así conviene, pueden agre
garse con propósitos especiales otros materiales como -
el sulfato de magnesio.- El contenido de ácido sulfúri
5 co puede variar desde aproximadamente el 2,5% al 7,0%,-
el sulfato sódico desde alrededor del 5,0% al 20,0% y -
el sulfato de cinc desde alrededor del 3,0% al 15,0%.-

Ha de sobrentenderse que estos son márgenes o límites -
preferidos, y que pueden utilizarse, sin salirse del ám
10 bito de la invención, concentraciones mayores o menores,
basadas en el peso del baño coagulante.- La temperatura
de éste baño en general se encontrará entre los 30°C y
unos 70°C, y la temperatura preferida es de alrededor -
de 50°C.

15 El segundo baño, o baño regenerador, puede ser
de agua, 1 a 6% de ácido sulfúrico, o un baño coagulante
ácido esencialmente diluido.- Puede contener asimismo
del 1 al 6% de ácido sulfúrico, 0,0 a 1,5% de sulfato -
de cinc, y 0,0 a 3,0% de sulfato sódico.- Una composi
20 ción preferida para este baño es la de aproximadamente
4,0% de ácido sulfúrico, 1,2% de sulfato sódico y 0,3%
de sulfato de cinc.- La temperatura de este baño puede
variar desde 50°C a 100°C, siendo la temperatura preferi
da la comprendida entre 85°C y 100°C.- De preferencia,-
25 se le comunica un estirado a los filamentos mientras és
tos se encuentran sumergidos en el segundo baño.- Este
estirado puede variar entre un 20% y un 150%, y de pre
ferencia entre el 100% y el 110%.

La velocidad a la cual pueden ser hilados los
30 filamentos no ha de ser, de preferencia, superior a 90

26 55 82



metros por minuto, debido a la posibilidad de causar da-
ños a los filamentos.- Ahora bien, la velocidad no ha-
de ser tan reducida que haga antieconómico el procedi-
miento.- Usualmente, con una velocidad de 35 a 65 me-
5 tros por minuto se obtendrá económicamente un excelente
hilo.- Con las velocidades superiores es usualmente con-
veniente emplear un tubo de hilar sumergido en el baño
ácido coagulador.- Un tubo como éste se describe en la
patente U.S. nº 2.908.937.

10 El tratamiento del hilo a continuación del se-
gundo baño es usual y no forma parte del presente inven-
to.- Consiste normalmente en una o más etapas de lava-
do, una etapa de desulfuración, una etapa de acabado y
una etapa de secado.- Si el hilo ha de utilizarse con-
15 fines textiles, se puede incluir una etapa de blanqueado.

Esta invención se comprenderá más claramente
haciendo referencia a los ejemplos y discusiones que si-
guen.- Estos ejemplos se dan simplemente a título ilus-
trativo, y no han de interpretarse como limitativos del
20 ámbito de la invención.

EJEMPLO I

Se prepararon de manera usual varias solucio-
nes de hilatura de viscosa que contenían 7,5% de celulo-
25 sa, 5,5% de álcali total expresado como NaOH, 2,3% de -
azufre total y 2,5% (CDV) de Ethoquad C/25.- Las solu-
ciones tenían un grado de madurez de 16 a 18 (índice de
cloruro amónico) y viscosidades de 40 a 50 segundos, a
20°C.- Las viscosas se hilaron obteniendo, por extru-
30 sión a través de una tobera de agujeros de 60 micras de

26 55 82



diámetro al interior de varios baños ácidos coaguladores, obteniéndose hilos de 720 filamentos con 1100 denier, - después del estirado.- La concentración de ácido sulfúrico de estos baños se modificó conforme se indica en la

5 tabla I que sigue.- Cada baño contenía 9,0% de sulfato sódico y 9,0% de sulfato de cinc.- Las temperaturas de los baños eran de 50°C, y el recorrido total de hilo por los mismos estaba comprendido entre 50 y 75 cm.- Desde

10 estos baños, los hilos se llevaron a unas primeras ruedas de transporte, y de ellas a unos segundos baños ácidos a 92°C en los cuales el recorrido de hilo era de 100 cm.- Estos segundos baños ácidos, o de regeneración, con

15 tenían 4,0% de ácido sulfúrico, 1,2% de sulfato sódico y 0,3% de sulfato de cinc.- Los hilos se llevaron luego a unas segundas ruedas de transporte que giraban a velocidades periféricas de 40 metros por minuto, y de éstas a

20 unas bobinas o carretes.- La diferencia de velocidades periféricas de las primeras y segundas ruedas era tal que a los hilos se les comunicaba un estirado de 100% a

25 110% en los segundos baños, y se creaba una tensión en los hilos inmediatamente antes de las segundas ruedas de transporte.- Las velocidades periféricas de las bobinas o carretes eran tales que en los hilos se mantenía la

30 misma tensión al ser éstos recogidos.- Los hilos se trataron a continuación de la manera usual.- De cada hilo se reunieron dos cabos de manera usual hasta formar cordones de 15 por 16.- La tabla que sigue ilustra la resistencia de secado a la estufa y el número de denier de las muestras, para cada concentración de ácido sulfúrico en el baño ácido coagulante.

265582

T A B L A I

<u>Acido sulfúrico (%)</u>	<u>Resistencia secado en estufa.</u>	<u>Denier</u>
Inferior a 3,75	no hilable	
3,7	426	2585
4,0	432	2543
4,25	418	2570
4,5	427	2560
4,75	418	2584

10

EJEMPLO II

Se prepararon soluciones de hilatura de viscosa de composición semejante a la de las descritas en el ejemplo I, excepto en que se inyectó en la solución un 2,5% (CDV) de Polyfon O.- Las viscosas se hilaron y trataron como en el ejemplo I, con la salvedad de que las concentraciones de ácido sulfúrico en el baño ácido de coagulación fueron las indicadas en la tabla II.- Esta tabla II ilustra la resistencia y número de denier de cordones de 15 por 15 formados a base de los hilos a las diversas concentraciones de ácido.

15

20

TABLA II

<u>Acido sulfúrico (%)</u>	<u>Resistencia secado en estufa.</u>	<u>Denier</u>
3,0	394	2520
3,25	420	2548
3,5	400	2516

30

Se prepararon soluciones de hilatura de visco

265582



sa de composiciones semejantes a las descritas en el -
ejemplo I, excepto en que se inyectó en la solución un -
2,5% (CDV) de Polyfon T.- Las viscosas se hilaron y -
trataron como en el ejemplo I, con la salvedad de que -
5 las concentraciones de ácido sulfúrico en el baño ácido
de coagulación fueron las indicadas en la tabla III.- -
Esta tabla III ilustra la resistencia y número de denier
de cordones de 15 por 15 formados a base de los hilos de
las diversas concentraciones de ácido.

10

TABLA III

<u>Acido sulfúrico (%)</u>	<u>Resistencia en seco</u>	<u>Denier</u>
3,5	420	2608
4,0	436	2598
4,5	441	2562
15 5,0	423	2561

EJEMPLO IV

Se preparan soluciones de hilatura de viscosa
de composición semejante a la de las descritas en el -
20 ejemplo I, excepto en que en la solución se inyectó un
2,5% (CDV) de Polyfon F.- Las viscosas se hilaron y -
trataron como en el ejemplo I, con la salvedad de que -
las concentraciones de ácido sulfúrico en el baño ácido
de coagulación fueron las indicadas en la tabla IV.- -
25 Esta tabla IV ilustra la resistencia y número de denier
de cordones de 15 por 15 formados a base de los hilos -
de las diversas concentraciones de ácido.

265582



T A B L A IV

Acido sulfúrico (%)	Resistencia secado en estufa.	Denier
4,5	431	2534
4,75	420	2634

5

10

15

20

25

30

Por los ejemplos que anteceden puede verse -
 que los compuestos de esta invención, utilizados en un
 procedimiento de viscosa, no solamente producen una ele-
 vada resistencia sino que hacen menos crítica la concen-
 tración de ácido en el baño ácido de coagulación.- Es-
 to permite una mayor libertad de hilatura y una mayor -
 fluctuación en las concentraciones de ácido, simplificán-
 dose con ello el control de la operación de hilatura.- -
 Además, permite hilar con menores concentraciones de ácido,
 reduciéndose de ese modo el coste de la operación.- Pue-
 de verse asimismo por los ejemplos citados que es posible
 obtener hilo de propiedades convenientes con concentra-
 ciones de ácido que no se hallan justamente por encima -
 de las concentraciones de ácido para las cuales la visco-
 sa modificada no se puede hilar.- Esto también simplifi-
 ca el control de la operación de hilatura.

En este invento se pueden hacer muchas modifi-
 caciones sin apartarse de su espíritu ni salirse de su -
 ámbito.- Por ejemplo, puede agregarse formaldehído al -
 baño ácido de coagulación, o bien puede utilizarse aquél
 incluso en un baño intermedio.- Se sobrentiende que es-
 ta invención ha de considerarse limitada tan sólo por -
 las siguientes reivindicaciones.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada
 en E.U.A., el 23 de Marzo de 1960, bajo el número 16938,

26 55 82



se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente -
Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

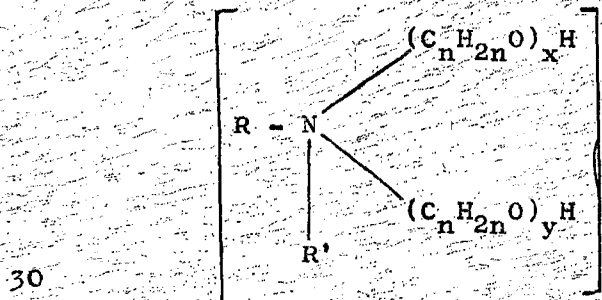
- N O T A -

10

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

1.- Un procedimiento para producir hilo de -
15 viscosa, que comprende la hilatura de una solución de -
viscosa que lleva incorporados un lignosulfonato de so
dio y un derivado cuaternario de una amina etoxilada, -
dentro de un baño ácido acuoso de coagulación que contie
ne de 2,5% a 7% de ácido sulfúrico, de 3% a 15% de sulfa
20 to de cinc, y de 5% a 20% de sulfato sódico, hasta for
mar filamentos a partir de ella.

2.- Un procedimiento de obtención de hilo de
viscosa que comprende la hilatura de una solución de vis
cosa, que lleva incorporados un lignosulfonato de sodio
25 y un compuesto de la fórmula general:



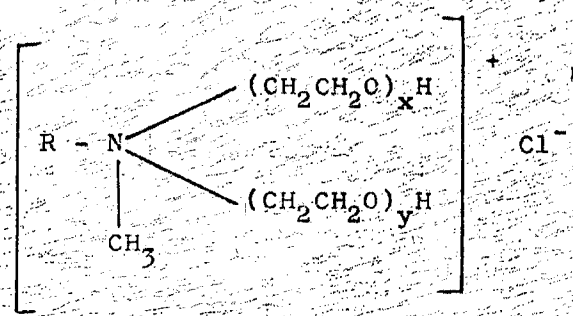


26 55 82

en la que R representa un radical alquílico, arílico o alicíclico que contiene al menos seis átomos de carbono, R' es un radical alquilo que contiene de uno a tres átomos de carbono, x más y vale de dos a cincuenta, x e y son números enteros, n es un número entero de uno a tres y Z es un anión inactivo superficial, al interior de un baño ácido de coagulación que contiene cinc.

3.- Un procedimiento de obtención de hilo de viscosa que comprende las etapas de: hilar una solución de viscosa, que lleva incorporados de alrededor de 0,5 a 4,0%, basado en el peso de la celulosa contenida en dicha solución de viscosa, de un derivado cuaternario de una amina etoxilada y aproximadamente de 0,5% a 3,0%, basado en el peso de dicha celulosa, de un lignosulfonato de sodio, al interior de un baño ácido acuoso de coagulación que contiene de 2,5% a 7% de ácido sulfúrico, 3% a 15% de sulfato de cinc, y 5% a 20% de sulfato sódico, hasta formar filamentos con aquella; retirar dicho hilo de dicho baño; pasar este hilo por un segundo baño caliente mientras se le estira; completar la regeneración de dicho hilo sometido a tensión mecánica; y recoger el mismo.

4.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 3, en el cual dicho derivado cuaternario es un compuesto de la fórmula:



265582



en la cual R representa un radical alifático derivado -
del aceite de coco, x e y son números enteros, y x más
y vale 15.

5 5.- Un procedimiento conforme a la reivindi-
cación 3 en el cual el segundo baño caliente comprende
un baño ácido acuoso que contiene aproximadamente un 4%
de ácido sulfúrico, alrededor del 1,2% de sulfato de -
cinc y aproximadamente un 0,3% de sulfato sódico.

10 6.- Un procedimiento conforme a la reivindi-
cación 3, en el cual dicho lignosulfonato tiene de 0,5
a 4,0 moles de sulfonación por mol de lignina.

7.- Un procedimiento conforme a la reivindi-
cación 6 en el cual dicho lignosulfonato tiene un mol -
de sulfonación por mol de lignina.

15 8.- Un procedimiento conforme a la reivindi-
cación 6, en el cual dicho lignosulfonato tiene dos moles
de sulfonación por mol de lignina.

20 9.- Un procedimiento conforme a la reivindica-
ción 6, en el cual dicho lignosulfonato tiene cuatro mo-
les de sulfonación por mol de lignina.

10.- UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR HILO DE
VISCOSA.

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

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

Madrid,

27 MAY. 1961

P. A.