



P.- 21.363
R 385 FG/LP

270126

270126

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 N.V. ONDERZOEKINGSINSTITUUT RESEARCH, entidad holandesa, establecida en Velperweg 76, Arnhem, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE HILOS, FIBRAS Y ARTICULOS SIMILARES ARTIFICIALES".

El invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de hilos y fibras artificiales, y artículos similares, a partir de la viscosa, procedimiento en el cual una viscosa, a la cual se le han agregado en proporciones comprendidas entre 0,03% y 1% en peso (calculado a base de la viscosa), uno o más compuestos que contienen azufre y oxígeno etéreos, se hila en un baño de hilar que contiene ácido sulfúrico, en presencia de al menos un 2% en peso de sulfato de cinc.

10 Por medio de este procedimiento, que es conocido ya



270126

de por sí se obtienen hilos, fibras, películas y similares a los que aquí se hace referencia de modo colectivo, en lo que sigue, como a hilos dotados de una estructura denominada pelicular. Por consiguiente, el denominado índice de hinchazón de estos hilos es reducido, en tanto que resultan elevadas la resistencia al doble bucle y la resistencia a la abrasión. Los hilos son muy adecuados para la fabricación de cordones de refuerzo de cubiertas de neumático, en tanto que las fibras pueden emplearse especialmente en aquellos casos en que se necesite una satisfactoria resistencia al lavado.

En el procedimiento para la fabricación de cordón, se combinan y se reúnen un número de hilos como los obtenidos en la hilatura. En dicho procedimiento, como es sabido, ocurren pérdidas de resistencia como resultado de la reunión, es decir, que la resistencia del cordón manufacturado es menor que la suma de los valores de resistencia de los hilos componentes. Dichas pérdidas de resistencia debidas a la conversión de hilos en cordón se designarán aquí en lo sucesivo como pérdidas de cordón.

Ya con anterioridad se ha visto que utilizando polímeros de epoxialcanos de composición y peso medio molecular determinados, como por ejemplo polímeros de epoxietano de un peso medio molecular comprendido entre 3.800 y 4.200, la pérdida de cordón puede reducirse.

Se ha descubierto ahora un procedimiento que pertenece al tipo conocido mencionado más arriba en primer lugar, y que no sólo permite obtener hilos que puedan tratarse de modo que las pérdidas de cordón sean aún más pequeñas, sino que también ofrece la ventaja de que la resistencia de los

270126

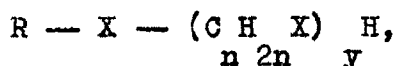


hilos obtenidos es mayor, y el índice de hinchazón menor, que los respectivos valores de los hilos obtenidos mediante los dos procedimientos antes mencionados.

5 Asimismo, los hilos obtenidos con arreglo a la invención tienen la ventaja sobre los hilos manufacturados haciendo uso del poliepoxietano de que poseen mayor resistencia al calor. Dicha propiedad es de particular importancia para hilos de cordón.

10 Además, la mayor resistencia de los hilos, antes mencionada, puede obtenerse utilizando menores concentraciones de ácido en el baño de hilar.

La invención consiste en que un procedimiento del tipo arriba mencionado en primer lugar, se hace uso de una viscosa que contiene en solución uno o más compuestos de la fórmula general



20 donde R representa hidrógeno o un radical alifático con 12 a 18 átomos de carbono; parte de los átomos designados por X consta de oxígeno, y el resto de ellos de azufre; n vale 2, 3 ó 4; e y representa un número entero cuyo valor es de al menos 3; hilándose dicha viscosa en un baño en el cual el contenido de ácido sulfúrico no es mayor de 1,2 veces el contenido de álcali de la viscosa.

25 Los compuestos arriba mencionados, que en lo sucesivo se denominarán aquí como tioéteres, pueden considerarse (en caso de que el símbolo R de la fórmula represente un átomo de hidrógeno) como poliglicoles en los cuales al menos un átomo de oxígeno etéreo ha sido sustituido por un

30 átomo de azufre.



70126

En el caso de que en la fórmula dada \underline{R} represente un radical alifático, los tioéteres han de considerarse entonces como productos de reacción de un alcohol, como, por ejemplo, de alcohol de octilo, nonilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, pentadecilo, cetilo o estearilo, con un poliglicol, reacción en la cual uno o más átomos de oxígeno etéreo ha(n) sido sustituido(a) por azufre.

Los tioéteres primeramente mencionados pueden prepararse por ejemplo por condensación de tiodiglicol a temperaturas comprendidas entre 50° y 200° en presencia de catalizadores deshidratantes, en particular ácido clorhídrico, y si así conviene en presencia de glicoles. En este último caso se obtienen copolímeros que contienen un menor número de átomos de azufre etéreo, y un mayor número de átomos de oxígeno etéreo, que en el primer caso.

Una reacción mutua o simultánea de los alcoholes superiores mencionados da lugar a los compuestos de dicha fórmula estructural, donde \underline{H} representa un grupo alquílico superior.

La preparación de estos tioéteres, esto es, éteres que contienen átomos de azufre y oxígeno etéreos, se describe esencialmente en la publicación "Journal of Polymer Science", XLI, 219-239 (1959).

De los tioéteres antes mencionados se emplean de preferencia aquellos en los que \underline{n} tiene un valor de 2.

Por lo que concierne al valor de \underline{y} , es de notar que dicho valor depende de si \underline{R} representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico.

En el primer caso se da preferencia a un compuesto en el que \underline{y} tiene un valor comprendido entre 5 y 14. En



el último caso se elige para y un valor algo superior como, por ejemplo, de 10 a 20 aproximadamente.

El valor de y depende asimismo de la relación existente entre el número de átomos de azufre etéreo y el número de átomos de oxígeno etéreo.

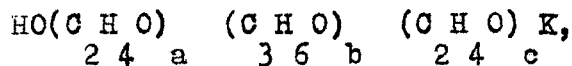
El número de átomos de azufre en la molécula puede variar entre amplios límites; pero se da preferencia a un polímero de tioglicol, en el cual, por consiguiente, el número de átomos de azufre y oxígeno etéreos es prácticamente el mismo.

De preferencia se utiliza un polímero de un peso molecular medio comprendido entre 700 y 1250.

Ahora bien, es también posible utilizar dichos tioéteres en combinación con poliglicoles, a fin de que en la mezcla de los tioéteres y los éteres se pueda hacer variar el contenido de oxígeno y azufre, de manera comparable con la variación que puede obtenerse por copolimerización de tioglicol y glicoles en el interior de la molécula.

Los poliglicoles pueden ser a su vez homopolímeros, copolímeros o polímeros de bloque.

Un ejemplo de un polímero de bloque es el siguiente:



donde b es igual a 30 y $a + c$ es igual a 85.

Combinando dichos tioéteres con poliglicoles es posible obtener productos artificiales cuyas propiedades, tales como el índice de hinchazón, la resistencia mecánica y la resistencia al calor varían respecto de los obtenidos con las sustancias individuales.

Como ejemplo de poliglicol que se utiliza de modo pre

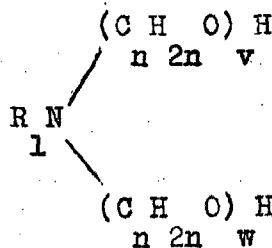


270126

ferente, puede mencionarse el poliepoxietano, que tiene un peso molecular medio de alrededor de 3.000.

5 Como ejemplo de viscosa a la cual se le ha agregado una mezcla de un tioéter y un éter, puede mencionarse la viscosa que contiene (calculado sobre la cantidad de viscosa) un 0,1% en peso de óxido de polietileno de un peso molecular medio de 3.000, y un 0,1% en peso de politiodiglicol de un peso molecular medio de 1.200.

10 Además de combinarse los tioéteres con poliglicoles, pueden combinarse asimismo con uno o más compuestos de la fórmula



15

en la cual R_1 es una cadena alifática de al menos 8 átomos de carbono; n vale 2, 3 ó 4; $v + w$ vale al menos 2, en tanto que ni v ni w pueden ser cero; o con los compuestos amónicos cuaternarios de aquellos.

20

En esta combinación, las aminas sustituidas se emplean de preferencia en cantidad de 25% a 60% en peso de las cantidades de éter (es) y aminas combinadas.

25 Como ejemplos de estas aminas pueden citarse los productos que se encuentran en el comercio bajo las denominaciones de Ethomeen C/15, Ethomeen C/20, Ethomeen C/25, Ethomen C/60, Ethomeen S/15, Ethomeen S/20, Ethomeen S/25, Ethomeen S/60, Ethomeen T/15, Ethomeen T/20, Ethomeen T/25, Ethomeen T/60 y Huls v 1011 T.

30

Como ejemplos de los compuestos amónicos cuaternarios



270126

se citan los que se encuentran en el comercio bajo la denominación registrada de Ethoquads.

5 Dichas aminas, o los compuestos amónicos cuaternarios de las mismas, ocasionan una reducción de las pérdidas de cordón. Esto parece ser debido a que estas aminas dan a los hilos una mayor suavidad o lisura superficial. Púés con solo la aplicación de los tioéteres, o de una mezcla de tioéteres y poliglicoles, se obtiene una superficie menos lisa. La lisura de superficie tiene la ventaja de que atrae menos la suciedad de modo que una vez convertidos los hilos en fibras cortadas, éstas pueden emplearse muy adecuadamente como fibras para alfombras.

10

Los tioéteres, así como, si conviene, los poliglicoles y/o las aminas, pueden ser agregados a la celulosa, o bien ser añadidos en una etapa cualquiera, elegida de modo arbitrario, de la preparación de viscosa. De preferencia, esto ha de hacerse una vez disuelto el xantato de celulosa.

15

Dichas sustancias pueden agregarse como tales, o bien disueltas en hidróxido alcalino o diluídas con agua.

20 La composición de la viscosa puede variar entre amplios límites por lo que concierne al contenido de celulosa y de álcali. De preferencia, se escoge un contenido de celulosa comprendido entre el 4% y el 8% en peso, en tanto que el contenido de álcali puede hallarse también comprendido entre estos límites. De preferencia, dichos valores se eligen de modo que el contenido de ácido del baño de hilar pueda ser menor de 5,5% en peso. Según se ha visto, es muy posible hilar la viscosa modificada conforme a la invención en el caso de elegirse adecuadamente

25

30 la composición de aquella, por bajo de dicho contenido áci-

270126



do del baño de hilar.

El contenido de disulfuro de carbono de la viscosa se elige de preferencia comprendido entre 36% y 42% en peso, calculado a base de la celulosa.

5 Aún cuando pueden emplearse también baños de hilar con un mayor contenido de ácido sulfúrico, de 10% en peso o más, se ha visto que es favorable, en relación con las propiedades de los hilos, tales como la resistencia mecánica y la hinchazón en agua, utilizar baños de hilar en
10 los que el contenido de ácido sulfúrico sea menor del 7% en peso, y de preferencia menor del 5,5% en peso.

Por encima de su mínimo de 2% en peso, el contenido de cinc en los baños de hilar puede variar considerablemente y ser, por ejemplo, de hasta un 10% en peso o más.

15 Por razones de economía se prefieren los porcentajes inferiores.

El estirado necesario para obtener hilos de las propiedades deseadas puede lograrse en un proceso de baño único, o en un segundo baño, esto es, en una o más etapas.

20 La longitud de la zona de estirado en un segundo baño se elige por lo general de manera que, al final de proceso de estirado, el xantato de celulosa esté descompuesto en gran parte reduciéndose preferiblemente a una relación de celulosa o xantato no mayor de 0,02.

25 Por relación de xantato, que se halla mediante el método también conocido para la determinación del número gamma, se sobrentiende la relación del número de grupos de xantato aún presentes, respecto al número total de grupos de glucosa (C H O).

6 10 5

30 Con el objeto de aclarar los procedimientos conforme

270126



a la invención, se consignan acto seguido un número de ejemplos a los cuales no se limita en modo alguno la invención. En estos ejemplos, la composición de la viscosa, la del baño de hilar, etc., se expresan en tanto por ciento en peso.

Ejemplo I

Una viscosa que contenía 7,5% de celulosa, 5,8% de álcali y 0,1% de politiodiglicol (calculados en relación con el peso de la viscosa), de un peso medio molecular de alrededor de 1.000, se sometió a hilatura, a una relación de xantato de 0,43 y con una viscosidad de 80 segundos (método de la esfera de caída), en un baño, de hilar acuoso de 55°C, en el cual había presente un 5,3% de ácido sulfúrico, 11,0% de sulfato sódico y 5,0% de sulfato de cinc.

Una vez que el hilo recién hilado hubo abandonado el baño de hilar, en el cual había recorrido una distancia de 100 cm. pasando a través de un tubo consistente en dos tramos, de 60 cm. y 20 cm. de longitud, y respectivamente 20 mm. y 40 mm. de diámetro, el hilo fué estirado al 50% en el aire, y al 50% después en un segundo baño que contenía 3,0% de H_2SO_4 y menos de 1,0% de sales.

La temperatura del segundo baño era de 95°C, y la distancia recorrida en este baño fué de 120 cm. La velocidad a la cual se arrolló acto seguido el hilo en una bobina fué de 40 metros por minuto.

El hilo obtenido fué a continuación lavado hasta quitarle el ácido, de la manera usual, dotado de un acabado y secado bajo tensión, después de lo cual se determinaron sus propiedades. Se vió que el hilo, que tenía un número de tex total de 200 y constaba de 1000 filamentos, poseía

270120



un índice de hinchazón del 67%.

Ejemplo II

5 Una viscosa que contenía 5,5% de celulosa 5,5 de hidróxido sódico, 0,1% de óxido de polietileno de un peso molecular medio de 1500, 0,1% de politiodiglicol de un peso molecular medio de 800, fué sometido a hilatura, con una relación de xantato de 0,46 y una viscosidad de de 120 segundos(método de la esfera de caída), haciéndola pasar por una tobera de hilar, de 1200 agujeros de 10 60 micras, en un baño de hilar de 50°C, en el cual había 5,0% de ácido sulfúrico, 15,0% de sulfato sódico y 6,0% de sulfato de cinc.

15 Los hilos recién hilados, a la salida del baño de hilatura, en el cual había pasado a través de un tubo como se indica en el ejemplo I y recorrido una distancia de 100 cm., fueron estirados al 95% en un segundo baño de hilar de 95°C, con una longitud de recorrido de 150 cm. que contenía 3,0% de ácido sulfúrico.

20 Una vez estirados los hilos, se bobinaron (a razón de 40 m/min) en el interior de un bote de hilatura, y a continuación fueron lavados, sometidos a tratamiento ulterior y secados, de manera ya conocida. Los hilos así fabricados tenía un índice de hinchazón de 63%.

25 Después de caldeados durante 16 horas a 165°C, la resistencia mecánica había disminuído aproximadamente al 80% del valor original. Pero si la viscosa se mezclaba exclusivamente con 0,2% de óxido de polietileno, se veía que, después de caldear los hilos obtenidos, la resistencia había disminuído aproximadamente al 70%.

30 Ejemplo III

270126



Una viscosa que contenía 7,5% de celulosa, 5,8% de hidróxido sódico, 0,1% de politioglicol con un peso molecular medio de 1200 y 0,1% del producto comercial Ethomeen C/25, fué sometida a hilatura, a una relación de xan
5 tato de 0,44 y una viscosidad de 90 segundos (método de la esfera de caída), haciéndola pasar a través de una tobera de hilatura de 1650 agujeros de 50 micras, a un baño de hilar de 50°C, en el que había 5,2% de ácido sulfúrico, 14,0% de sulfato sódico, 6,0% de sulfato de cinc y
10 0,005% de sulfato de lauril-piridinio.

Los hilos recién hilados, a la salida del baño de hilar, en el cual habían pasado por un tubo como el descrito en el ejemplo I y recorrido una distancia de 100 cm. fueron estirados al 95% en un segundo baño de 120 cm. de
15 longitud, que contenía 3,0% de ácido sulfúrico, 95°C.

Los hilos, después de estirados, fueron arrollados (a velocidad de 30 m/min.) en el interior de un bote de hilar, y a continuación lavados, sometidos a tratamiento ulterior y secados, de manera ya conocida. Los hilos así
20 fabricados tenían un índice de hinchazón del 65%. Al ser transformados los hilos en cordón la pérdida de cordón fué del 18% en contraste con el 25% resultate al no emplearse Ethomeen en la viscosa.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en
25 Holanda, el 29 de Agosto de 1960, bajo el número 255.361, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

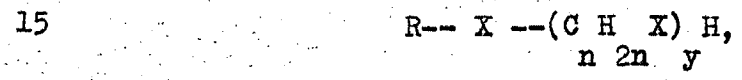


270120

- 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:

5 1º.- Un procedimiento para la fabricación de hilos, fibras y artículos similares artificiales, a partir de viscosa, procedimiento según el cual una viscosa, a la cual se le han agregado, en proporciones comprendidas entre 0,03% y 1% en peso (calculado a base de la viscosa), uno o más compuestos que contienen azufre y oxígeno etéreos, se hila en
10 un baño de hilar que contiene ácido sulfúrico, en el cual hay al menos un 2% en peso de sulfato de cinc; caracterizado por el hecho de que se hace uso de una viscosa que contiene en solución uno o más compuestos de la fórmula general:



donde R representa hidrógeno o un radical alifático con 12 a 18 átomos de carbono; parte de los átomos designados por X consta de oxígeno, y el resto de ellos de azufre; n vale
20 2, 3 ó 4, e y representa un número entero cuyo valor es al menos 3; hilándose dicha viscosa en un baño en el cual el contenido de ácido sulfúrico no es mayor de 1,2 veces el contenido de álcali de la viscosa.

2º.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que como modificador se utiliza un polímero de tiodiglicol, de un peso molecular medio entre 700 y 1250.

270126



que la viscosa es hilada en un baño de hilar que contiene no más del 7,0% en peso de ácido sulfúrico.

5 8ª.- Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que los hilos son estirados en un segundo baño de reacción, caliente y ácido, eligiéndose la longitud del baño de manera tal que dicho baño reduce la relación de xantato al menos a un valor de 0,02.

10 9ª.- Un procedimiento para la fabricación de hilos, fibras y artículos similares artificiales

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

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

15

MADRID,

P. A.

MB/.