

P. 21732.-

Case R. 369 FG/LI
"Mixed dopes II"

271979

271979

7 4 NOV 1951



14 NOV 1951

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 MANUFACTURA DE HILOS, FIBRAS Y PRODUCTOS SIMILARES, A PARTIR DE VISCOSA"

La presente invención se refiere a un procedimiento para la manufactura de películas, fibras e hilos artificiales y similares partiendo de viscosa, procediendo según el cual una viscosa, a la cual se han agregado polímeros de epoxialcano en proporciones de 0,02% a 1% en peso (calculado a base de la viscosa), se pasa por extrusión a un baño de hilar de ácido sulfúrico que contiene al menos 2% en peso de sulfato de cinc y de un contenido de ácido sulfúrico no superior a 1,3 veces el contenido de la viscosa, expresándose los porcentajes en peso.

Por medio de este procedimiento se obtienen hilos, fibras,

271979

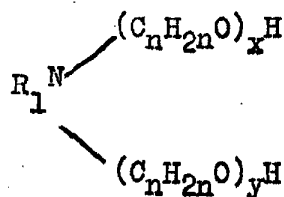


películas, y similares que poseen una estructura denominada peli-
 cular, y a aquellos productos se hará referencia colectivamente
 en lo que sigue bajo la denominación genérica de hilos, Como
 resultado de dicha estructura pelicular, el índice de hinchazón
 de los hilos es bajo, en tanto que la resistencia de doble lazo
 así como la resistencia a la abrasión son elevadas. Los hilos
 son muy adecuados para la fabricación de cordón para cubiertas
 de neumático, en tanto que las fibras pueden emplearse especial-
 mente en los casos en que se necesite una satisfactoria resis-
 tencia al lavado.

En el procedimiento de fabricación de cordón, se combinan
 y se reúnen un número de hilos, tal como salen de hilatura.
 Como es sabido, en dicho procedimiento se producen pérdidas de
 resistencia como consecuencia de la reunión; esto es, la resis-
 tencia mecánica del cordón manufacturado es menor que la suma
 de los valores de resistencia de los hilos componentes. Esta
 pérdida de resistencia debida a la formación de cordón con los
 hilos se denominará en lo sucesivo pérdidas de cordón.

La pérdida de cordón se ha reducido, con anterioridad a
 este invento, empleando polímeros de epoxialcanos de una deter-
 minada composición, a saber, utilizando polímeros de epoxieta-
 no de un peso molecular medio comprendido entre 3.800 y 4.200.

También puede obtenerse una reducción de la pérdida de
 cordón si en el proceso de manufactura de los productos men-
 cionados, como se indica, además de los polímeros de epoxial-
 cano se agregan uno o más compuestos de la fórmula general que
 sigue:



271979



(en la cual R_1 es una cadena alifática de al menos 8 átomos de carbono; n es 2, 3 o 4, $(x + y)$ es al menos 2, y ni x ni y pueden ser cero), o los compuestos cuaternarios de los mismos, siendo la proporción de las aminas sustituidas del 15 al 40% en peso de la proporción total del polímero de epoxialcano y la amina.

Como ejemplos de estas aminas se citan los productos que se encuentran en el comercio bajo las marcas registradas que se indican a continuación:

Ethomeen C 15, Ethomeen C 20, Ethomeen C 25, Ethomeen 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.

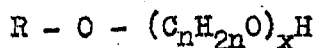
Son ejemplos de los compuestos amónicos cuaternarios los que se encuentran en el comercio bajo la denominación registrada de Ethoquads.

Se ha descubierto ahora un procedimiento que es del tipo primeramente citado, y no sólo da lugar a una nueva reducción de la pérdida de cordón, sino que se distingue de por sí en que la resistencia de los hilos resultantes es mayor, y el índice de hinchazón menor, que los respectivos valores para los hilos obtenidos por los dos procedimientos arriba mencionados.

Es posible asimismo obtener hilos de dichos valores de resistencia mayores utilizando al propio tiempo menores concentraciones de ácido en el baño de hilar.

La invención consiste en que en un procedimiento del tipo primeramente mencionado más arriba, se hila una viscosa que contiene, además de los polímeros de epoxialcano, uno o más éteres de la fórmula general siguiente:

271979



en la cual R es un radical alifático que contiene de 8 a 18 átomos de carbono; n es igual a 2, 3 o 4; y x es un entero que vale al menos 9.

5 Los éteres de la fórmula $R - O - (C_nH_{2n}O)_xH$, que, para distinguirlos mejor de los polímeros de epoxialcano, se designarán en lo que sigue como éteres de R, pueden prepararse partiendo de un solo alcohol tal como el octílico, nonílico, decílico, dodecílico, tetradecílico, pentadecílico, cetílico o estearílico. Ahora bien, como regla general, la preparación se
10 lleva a cabo empleando una mezcla de alcoholes tales como los que pueden prepararse partiendo de los ácidos grasos derivados de aceites y grasas naturales, por ejemplo, del aceite de algodón, del aceite de coco, del aceite de soja, del aceite de
15 palma y del aceite de cacahuete. En estas mezclas, la mayor proporción de los alcoholes tiene en la molécula un número de átomos de carbono que se encuentra entre los límites mencionados.

De preferencia, estos alcoholes se ponen en reacción con óxido de etileno. Como antes se ha dicho, el número de moléculas
20 de óxido de etileno utilizadas por molécula de alcohol debe ser de 9, por término medio. Aun cuando no existe límite superior para este número, se preferirá utilizar no más de 30 moléculas de óxido de etileno por cada molécula de alcohol.

Se obtienen resultados muy favorables utilizando un producto
25 puesto en el mercado por la Böhme Fettchemie bajo la designación BK 1202 C, producto que consiste en una mezcla de sustancias del tipo arriba indicado, en la cual los alcoholes contienen de 12 a 18 átomos de carbono ligados a un grupo que consta por término medio, de 14 moléculas de epoxyetano polimerizadas.

30 Ya con anterioridad se ha sugerido que los citados éteres

271000A



de R se agregaran a la viscosa, y la viscosa así modificada se hilará en las condiciones señaladas conforme al presente invento, esto es, en un baño de hilar que contenga ácido sulfúrico y al menos un 2% en peso de sulfato de cinc. Ahora bien, utilizando este procedimiento ya conocido, se obtuvieron productos que dieron lugar a una mayor pérdida de cordón que los productos obtenidos conforme al presente procedimiento, además de lo cual la resistencia de los filamentos individuales y la del cordón manufacturado eran menores.

10 Como poliepoxialcano se utiliza de preferencia, en combinación con los éteres arriba citados, óxido de etileno polimerizado, obtenido por condensación de 25 a 100 moléculas de óxido de etileno.

15 La proporción adecuada de los éteres de R, dentro del margen arriba mencionado, depende de la estructura de este éter y del polímero de epoxialcano. Por ejemplo, utilizando epoxietano polimerizado de un peso molecular medio de 3.000, se emplea de preferencia el producto comercial BK 1202 C en proporción de 5% en peso (calculado a base del peso total del epoxietano polimerizado y del éter). Los polímeros de epoxialcano que se utilizan en combinación con los éteres de R arriba mencionados, pueden ser homopolímeros, copolímeros o polímeros en bloque de epoxialcanos.

25 Como ejemplo de un polímero en bloque se cita el siguiente: $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_a(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_b(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_c\text{H}$, en la cual b es 30 y $(a + c)$ es igual a 85. Estos polímeros se agregan a la solución de hilatura generalmente en proporciones comprendidas entre los límites de 0,1% a 0,5% en peso, basadas en el peso total de la viscosa. Si se utiliza un 0,2% en peso de poliepoxialcano, la proporción de 30 éter de R está comprendida entre los límites aproximados de 0,04%



271979

a 0,3% en peso.

Los polímeros de epoxialcano y los éteres de R pueden ser agregados a la celulosa, o bien agregados en cualquier etapa de la preparación de la viscosa. Se prefiere hacer esto después de disuelto el xantato de celulosa. La adición de estas sustancias puede hacerse directamente a la viscosa, o bien como solución en hidróxido alcalino, o en solución acuosa diluida.

El contenido de celulosa y de álcali de la viscosa puede variar entre amplios límites, aun cuando se prefiere un contenido de celulosa comprendido entre 4 y 8% en peso, en tanto que el contenido de álcali puede hallarse comprendido asimismo entre estos límites. El valor se ha de elegir, de preferencia, de manera que el contenido de ácido del baño de hilar pueda ser inferior al 5% en peso. Se ha visto que es muy posible hilar la viscosa de una composición adecuadamente elegida y modificada conforme al presente invento, en un baño de hilar que tiene un contenido de ácido menor del 5% en peso.

El contenido de disulfuro de carbono de la viscosa se encuentra comprendido de preferencia entre los límites de 34% a 40% en peso, calculado a base del peso de la celulosa.

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

Por encima de su mínimo de 2% en peso, el contenido de cinc de los baños de hilar puede variar considerablemente y ser, por ejemplo, de hasta 10% en peso o mayor. Ahora bien, por razo-



271979

nes de economía, se prefieren los porcentajes mas bajos.

El estirado necesario para obtener hilos de las propiedades óptimas puede efectuarse en una o más etapas.

5 Si se emplea un procedimiento de dos baños para estirar el hilo, la longitud de la zona de estirado en el segundo baño se elige usualmente de manera tal que al final del proceso de estirado se descompone en gran parte el xantato de celulosa, de preferencia hasta que la relación de xantato de celulosa sea no mayor de 0,02.

10 Por relación de xantato, determinada por el mismo método que se emplea para determinar el número o índice gamma, se entiende la relación del número de grupos de xantato aún presentes respecto al número total de grupos de glucosa ($C_6H_{10}O_5$).

15 A continuación se describen, a título ilustrativo, dos ejemplos de realización o métodos de puesta en práctica del invento. Se sobrentiende que la invención no queda limitada a estos ejemplos. Los porcentajes se entienden en peso, salvo que se indique otra cosa.

Ejemplo I:

20

Una viscosa con un contenido de 7,5% de celulosa, 5,5% de álcali y 0,2% de óxido de polietileno (calculados a base del peso de la viscosa), de un peso molecular medio de aproximadamente 3.000, y 0,2% de la sustancia comercialmente disponible BK 1202 G, dió una relación de xantato de 0,45 y una viscosidad de 70 segundos (por el método de bola de caída). Esta viscosa fué pasada por extrusión a un baño acuoso de hilar de 50°C que contenía 4,8% de ácido sulfúrico, 12,0% de sulfato sódico y 6,0% de sulfato de cinc.

30

Después de haber salido el hilo del baño de hilar, en el



271979

5 en la cual R_1 representa un grupo alquílico que contiene de 8 a 24 átomos de carbono, y $(x + y)$ tiene un valor comprendido entre 5 y 25 no siendo cero ni x ni y , se hallaron entonces unos valores de resistencia que, en unión de los valores arriba mencionados, se presentan en la tabla siguiente:

Contenido de ácido del baño de hilar	4,8%	4,5%
Adición a la viscosa	Resistencia en g/tex	
Oxido de polietileno más V 1011 T	40	32
10 Oxido de polietileno más BK 1202 C	43	40

El alargamiento de todos los hilos fué de alrededor del 23%.

Ejemplo II:

15 Una viscosa de un contenido de 5,5% de celulosa y 5,0% de hidróxido sódico, 0,2% de óxido de polietileno de un peso molecular medio de 1.500, 0,2% en peso de una mezcla de éteres de R en la cual los alcoholes tienen de 12 a 18 átomos de carbono ligados a un grupo consistente, por término medio, en 20 moléculas de epoxietano polimerizado, dió una relación de xantato de 0,44 y una viscosidad de 100 segundos (por el método de bola de caída). Esta viscosa se pasó por extrusión a través de una tobera de hilar de 660 agujeros de 55 micras, hasta un baño de hilar de 50°C en el cual había 4,5% de ácido sulfúrico, 25 13,0% de sulfato sódico y 5,0% de sulfato de cinc.

Después de salir los hilos recién hilados del baño de hilar en el cual habían pasado por un tubo de las mismas dimensiones que el indicado en el Ejemplo I, y habían cubierto una distancia de 95 cm, fueron estirados en un 100% en un segundo 30 baño de 200 cm de longitud, con un contenido de 2,5% de ácido

271979



sulfúrico de 95°C.

Después de estirados los hilos, fueron arrollados en el interior de un bote de hilar, a razón de 50 metros por minuto, y a continuación lavados, sometidos a tratamiento posterior y secados, de manera ya conocida. Los hilos así fabricados tenían un índice de hinchazón de 68%. Al obtener el cordón a base de estos hilos, la pérdida de cordón resultante fué del 17% en contraste con el 22% al no utilizarse el éter.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 18 de Noviembre de 1960, bajo el Número 258.131, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

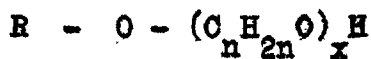
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1º.- Un procedimiento para la manufactura de hilos y fibras artificiales y productos similares partiendo de viscosa, procedimiento según el cual una viscosa que contiene una proporción de polímeros de epoxialcano comprendida entre los límites de 0,02% a 1% en peso (calculado a base de la viscosa) se pasa por extrusión a un baño de hilar de ácido sulfúrico que contiene al menos un 2% en peso de sulfato de cinc y que tiene un contenido de ácido sulfúrico no superior a 1,3 veces el contenido de álcali de la viscosa, expresándose dos porcentajes en peso; caracterizado por el hecho de que se hila una viscosa que, además de los polímeros de epoxialcano, contiene

271979



uno o más compuestos de la fórmula general siguiente:



5 en la cual R es un radical alifático que contiene de 8 a 18 átomos de carbono; n es igual a 2, 3 o 4; y x es un entero no menor de 9.

10 2º.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la viscosa contiene de 0,1% a 0,5% en peso de poliepoxietano, y de 0,04% a 0,3% en peso del producto de la reacción de alcoholes de 12 a 18 átomos de carbono con óxido de etileno en la proporción de un mol de alcohol por 14 moles de óxido de etileno.

15 3º.- Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la viscosa es hilada en un baño que contiene no más de 5,0% en peso de ácido sulfúrico.

20 4º.- Un procedimiento conforme a las reivindicaciones 1, 2 o 3, caracterizado por el hecho de que los hilos son estirados en un segundo baño caliente de reacción ácida, eligiéndose la longitud del baño de manera que, en este baño, la relación de xantato de los hilos se reduce al menos a un valor de 0,02.

5º.- Un procedimiento para manufactura de hilos, fibras y productos similares, a partir de viscosa.

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

271979



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

Madrid, 14 Mayo 1961

A.A.
E. A. ...
[Handwritten signature]