

mc/

Caso: LSB 117

279106



P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

=====

a favor de

LA SEDA DE BARCELONA, S. A. - de nacionalidad española -
domiciliada en Av. José Antonio Primo de Rivera, nº. 654,
BARCELONA,

por:

" Mejoras introducidas en el procedimiento para la obten-
ción de hilos de celulosa regenerada de alta tenacidad "

-----:oOo:-----

M e m o r i a D e s c r i p t i v a

279106



La presente patente se refiere a mejoras introducidas en el procedimiento para la obtención de hilos de celulosa regenerada de alta tenacidad.

5 Es ya conocida la fabricación de hilos de rayón viscosa de alta tenacidad adecuados para el refuerzo de artículos de goma, p.e. neumáticos, mediante hilatura de la viscosa en un baño de hilar que contiene ácido sulfúrico, sulfato de zinc y sulfato sódico, y en presencia de aditivos conocidos como "modificadores" del proceso de
10 coagulación. El hilo recién hilado es estirado en ambiente ácido a una temperatura de 90 a 100°C.

La finalidad de las mejoras de la presente patente, es lograr un hilo de tenacidad aumentada, sin que se presenten dificultades en el proceso de hilar.

15 Dicha finalidad puede conseguirse ajustando entre sí una serie de variables del proceso de hilar. Según la presente patente debe trabajarse como sigue: El contenido de celulosa en la viscosa es de 5,0 a 6,5%; la relación contenido NaOH/contenido celulosa, en la viscosa, es de 1,2 a 1,5; y, el contenido de sulfato de zinc
20 es de 6 a 9%. El contenido de ácido sulfúrico del baño de hilar y la velocidad de hilar se ajustan entre sí, de modo que se cumpla la siguiente ecuación:

$$\% \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ en el baño de hilar} = 4,8 + 0,089 S$$

25 en la que S es la velocidad en m/min.

También es conocido el procedimiento de conducir el hilo recién hilado a través de un tubo por el que fluye baño de hilar en la dirección de avance del hilo. De esta manera se disminuye el estiraje previo, lo que p.e.



tiene como consecuencia que el hilo acabado tenga mayor elasticidad que en ausencia de aquel tubo.

5 Según las mejoras de la presente patente se obtienen mejores resultados usando dicho tubo de hilar, cuando la cantidad de baño de hilar introducida por unidad de tiempo, se escoge de modo que se alcance el mínimo para la curva representativa de la tensión del hilo en función de dicha cantidad de baño. Mediante esta selección especial de la dosificación del baño de hilar, se logra que el número de faltas de hilar sea mínimo y que el estiraje previo se disminuya eficazmente.

10 También según la presente patente, el empleo de aditivos especiales, p.e. en combinación con los ya conocidos, hace disminuir aún más el número de faltas de hilar. Dichos aditivos especiales se describirán detalladamente más adelante.

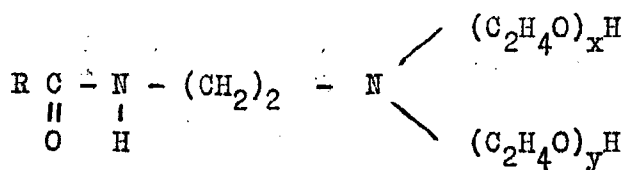
15 En los ejemplos siguientes se comprenderán mejor las mejoras de la patente. En ningún caso se considerarán como limitativos.

20 EJEMPLO 1

Una viscosa que contenía 5% de celulosa y 6,8% de NaOH se hiló en un baño de hilar, a 60°C., que contenía H₂SO₄, ZnSO₄ y Na₂SO₄; el contenido de ZnSO₄ fué siempre de 6,8%, el contenido de H₂SO₄ variaba, escogiéndose el de Na₂SO₄ de modo que el peso específico del baño de hilar fuera siempre 1,250 (a 35°C.).

25 La viscosa contenía un aditivo y una mezcla de un 2% del producto de fórmula:

- 4 2791063 JU



(y el producto derivado de cocoamida, dietiléndiamina y óxido de etilo, empleándose el término "cocoamida" para la mezcla de amidas preparadas a partir de los ácidos grasos del aceite de coco) y 1% de óxido de polietileno. El baño de hilar contenía además 100 mg. de cloruro de laurilpiridina por Kg.

Los hilos recién hilados se estiraron un 85% en agua caliente (95°C.) acidulada, luego se dejó encoger un 4% a los hilos y, finalmente, después de lavaje, se avivaron, secaron, torcieron y bobinaron. Dos de estos hilos se cablearon, determinándose la tenacidad, en estado seco absoluto, del cable obtenido.

A continuación se efectuaron una serie de ensayos, manteniendo constante la velocidad de hilar y aumentando el contenido de ácido sulfúrico en el baño de hilar. Además se repitieron estos ensayos para diferentes velocidades de hilar.

Los resultados de los ensayos figuran en la siguiente Tabla I.



279106

T A B L A I.

Velocidad de hilar m/min.	% de H ₂ SO ₄ en el baño de hilar (variando en intervalos siempre de 0,1 - 0,2%).	Tenacidad máxima en estado seco absoluto en Kg.	% H ₂ SO ₄ corriendo a la tenacidad máxima.	Tenacidad mínima en las series en Kg.	Prueba nº
11,2	5,0 - 7,2	11,3	5,8	10,4	1
16,9	5,2 - 6,4	10,9	6,3	10,3	2
16,9	4,5 - 8,0	10,8	6,4	10,3	3
22,5	6,4 - 7,7	10,8	6,8	10,2	4
28,1	7,2 - 8,2	10,6	7,2	10,0	5
28,1	6,8 - 8,2	10,7	7,3	9,6	6
28,1	6,4 - 8,8	10,5	7,1	10,1	7
33,7	6,2 - 9,0	10,4	7,8	10,0	8

Del examen de estos resultados se deduce que puede obtenerse una tenacidad óptima ajustando el contenido de H₂SO₄ en el baño de hilar de una manera especial con la velocidad de hilar. Resulta que se obtienen tenacidades óptimas cumpliendo la fórmula

$$\% \text{H}_2\text{SO}_4 = 4,8 + 0,089 S$$

en la que S es la velocidad de hilar en m/min., o sea la del primer órgano de transporte después de la hilera.

Dicha fórmula continúa siendo válida, al introducir las siguientes variaciones en el esquema de hilar, ya sean por separado o combinadas:

a) El contenido de celulosa en la viscosa es de

279106



5,0 - 6,5%. La relación % NaOH/% celulosa, en la viscosa, es de 1,2 - 1,5.

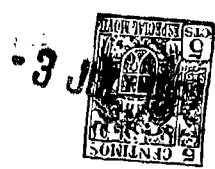
b) El contenido de $ZnSO_4$ en el baño de hilar es de 6 - 9%.

5 c) Como aditivo se añade un polímero en bloque de óxidos de etileno y propileno (Pluronic F 68), el producto de transformación de cocoamida con óxido de etileno ("Ethomeen"), el producto de transformación de cocoamida con óxido de etileno ("Ethomid", "Ethomeen" y
10 "Ethomid"), el producto de transformación de ciclohexilamina con óxido de etileno, el producto de transformación de fenol con óxido de etileno, el producto de transformación de imidazolina con óxido de etileno, ciclohexilamina o dimetilamina, sólo o combinada, incluso combinaciones
15 con los productos ya mencionados y en cantidades de 0,5 - 4,0% C.e.V. También empleando viscosa a la que, una vez disuelta, se le añadió de nuevo sulfuro de carbono, así como al variar la temperatura del baño de hilar entre 55-65°C., resultó válida la relación encontrada entre
20 la velocidad de hilar y la concentración en ácido sulfúrico.

d) El baño de hilar contiene el mencionado cloruro de laurilpiridina, dimetilformamida, ciclohexilamina, trietanolamina o mezcla de estos productos en una
25 tidad total de 30 - 300 mg. por Kg. de baño de hilar.

EJEMPLO 2.

Según la prueba 4 de la Tabla I, se hiló en un baño con un contenido de 6,8% de ácido sulfúrico, con la diferencia que esta vez se empleó un tubo de hilar, se



279106

5 aumentó la cantidad de baño de hilar introducida por unidad de tiempo, midiéndose la tensión del hilo entre el extremo de salida del tubo de hilar y el primer órgano de transmisión del hilo, juzgándose la calidad del hilo por los mg. de desfibrados que quedaron sobre dicho órgano, después de hilar 1 Kg. de hilo.

10 Se efectuaron una serie de ensayos iguales partiendo de la prueba 5 de la Tabla I (a un contenido de un 7,3% de H_2SO_4). Los resultados de estos ensayos se especifican en la Tabla II.

T A B L A II.

Con o sin tubo.	Caudal admision baño de hilar en l/min.	Tensión del hilo.	Desfibrados en mg. por Kg. de hilo.	Tenacidad.	Elasti-cidad.	Prueba nº.
-	-	-	-	10,8	9,8	4
+	1,2	7,5	180	10,9	10,1	4a
+	1,4	6,4	200	10,9	10,7	4b
+	1,6	5,8	210	10,8	11,1	4c
+	1,8	5,6	200	10,7	11,4	4d
+	2,0	5,5	400	10,7	11,5	4e
+	2,2	5,5	800	10,7	11,5	4f
-	-	-	-	10,7	9,8	5
+	1,1	5,5	200	10,5	10,4	5a
+	1,3	4,5	300	10,5	11,0	5b
+	1,5	4,1	290	10,5	11,5	5c
+	1,7	3,6	400	10,4	11,8	5d
+	1,9	3,6	1000	10,4	11,9	5e
+	2,1	3,6	6400	10,4	11,9	5f

279106

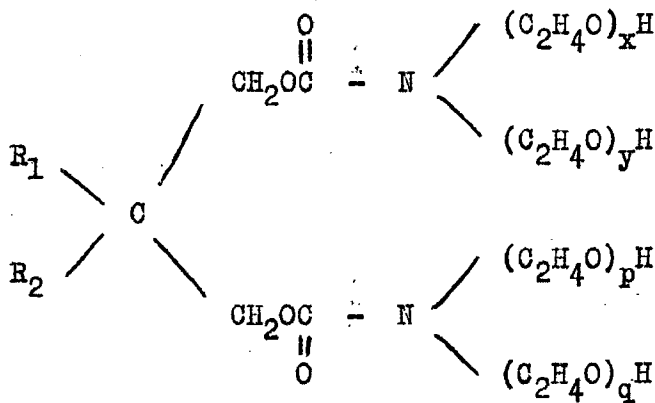


5 Del examen de la Tabla II se deduce que la elasticidad es máxima y el peso de los desfibrados mínimo, cuando la cantidad de baño de hilar introducida en el tubo por unidad de tiempo es tal, que la tensión alcanzada por el hilo acusa un valor mínimo. Al aumentar la cantidad de baño de hilar aumenta el peso de desfibrados.

10 Aunque se logra también una buena marcha de hilar (pocos desfibrados) si se añaden menores cantidades de baño de hilar, entonces se presenta el inconveniente de un hilo de inferior elasticidad.

EJEMPLO 3.

15 a) Se repitieron las pruebas n^os. 4 y 5 según la Tabla I, respectivamente con un contenido de H₂SO₄ de 6,8 y 7,3%, sin embargo el aditivo añadido a la viscosa fué de un 2% del compuesto (T 1) de fórmula:



en la que R₁ y R₂ representan grupos alcoholo. En el compuesto empleado R₁ era igual a R₂ = metilo y, x + y + p + q = 32.

-3 JUL

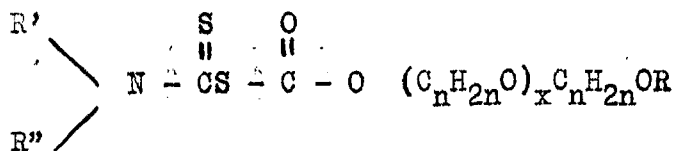


279106

Al igual que en el ejemplo 2, se juzgó la marcha de hilar según la cantidad de desfibrados expresada en mg. por Kg. de hilo acabado.

5 b) La prueba anterior se repitió de nuevo, con la diferencia de que en lugar del compuesto T1, estaba presente aminobencenotiol ($\text{HS}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$).

10 c) Se volvió a repetir la misma prueba, con la diferencia de que en lugar del compuesto T1, estaba presente oxialcoxicarbonilditiocarbonato de fórmula general (T3):



en la que R, R' y R'' = H, alcohol o aril. En el compuesto empleado R' = R = R'' etilo y x = 10.

15 Los resultados de las pruebas 3a), 3b) y 3c) figuran en la tabla III. En ella se ve claramente que influyen favorablemente el proceso de hilar.

T A B L A III.

Aditivo	Desfibrados en mg. por Kg. de hilo	Tenacidad	Prueba nº.
véase ejemplo 1	240	10,8	4
T1	150	10,9	4g
aminobencenotiol	170	10,8	4h
T3	120	10,9	4i
véase ejemplo 1	270	10,6	5
T1	180	10,7	5g
aminobencenotiol	150	10,6	5h
T3	140	10,6	5i

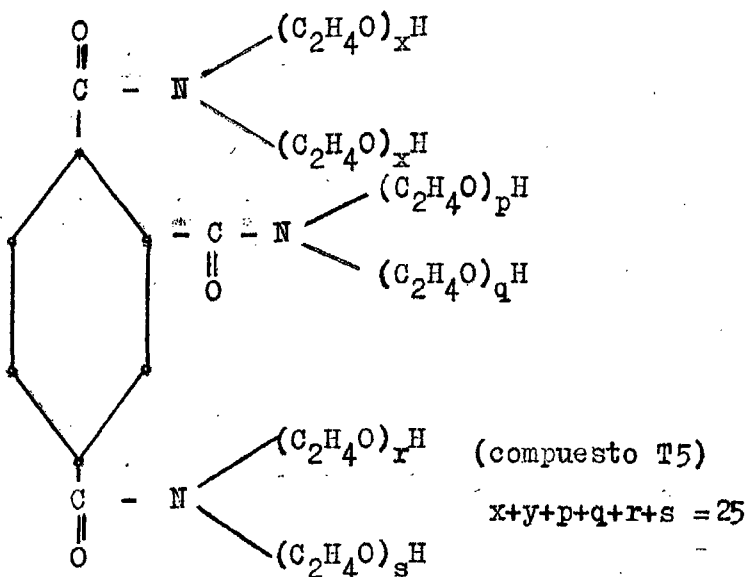
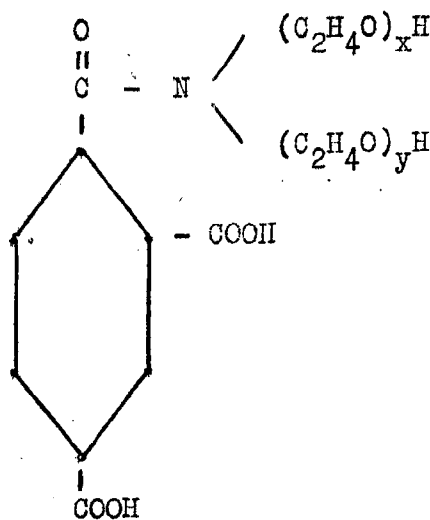


279106

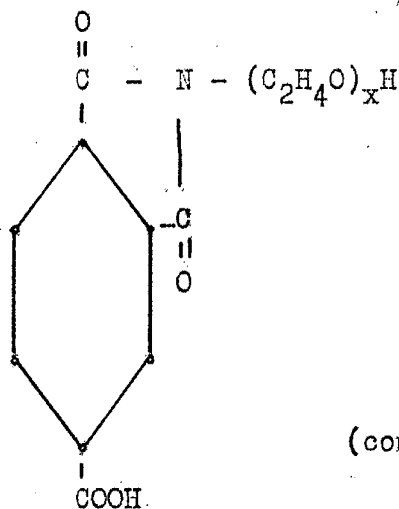
d) Se repitió la prueba nº 4 con la diferencia de que como aditivo se emplearon las siguientes clases de compuestos: derivados del ácido trimelítico, en los cuales están presentes uno o más grupos amida y/o un grupo imido y una o dos cadenas de óxido de polialcoholeno están unidas a uno o más de los átomos de nitrógeno.

5

Se probaron los siguientes compuestos, uno tras otro:

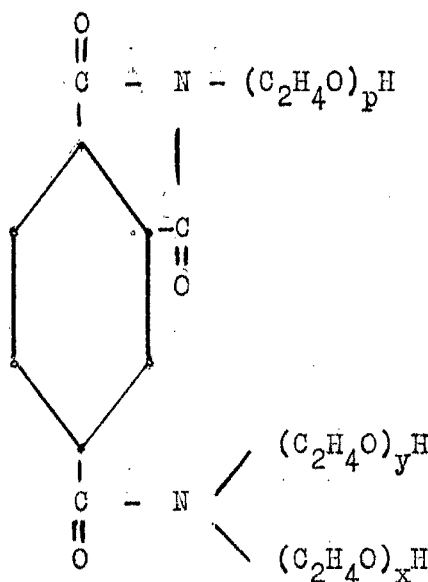


279 - F3 JUN



(compuesto T6)

$x = 11$



(compuesto T7)

$p + x + y = 27$

Se vió que los mencionados compuestos T4, T5, T6 y T7, conservando el hilo una buena tenacidad del hilo obtenido, mejoran aún la marcha de hilar. Ellos sólo hicieron descender el número de desfibrados a unos 100-150 mg./Kg. de hilo hilado.

279106



=====: N O T A :====

Se reivindica como objeto de esta patente:

1.- Mejoras introducidas en el procedimiento para la obtención de hilos de celulosa regenerada de alta tenacidad, por la hilatura de una viscosa con un contenido de celulosa de 5 - 6,5% y una relación % NaOH/% celulosa de 1,2 a 1,5, y en presencia de aditivos, en un baño de hilar que, además del ácido sulfúrico y el sulfato sódico contiene de 6 - 9% de sulfato de zinc, estirando los hilos obtenidos en un medio ácido a una temp. de 90 - 100°C caracterizadas en que el contenido de ácido sulfúrico del baño de hilar y la velocidad de hilar están relacionados entre sí de forma que se cumple la ecuación:

$$\text{Contenido H}_2\text{SO}_4 \text{ en baño de hilar en } \% = 4,8 + 0,089 S$$

en la que S es la velocidad lineal, en m/min., del primer órgano de transporte del hilo después de la hilera.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, por las que el hilo recién hilado es conducido a través de un tubo por el que circula baño de hilar en el mismo sentido de avance del hilo; caracterizadas en que se escoge la cantidad de baño alimentado a través del tubo por unidad de tiempo, de modo que la tensión del hilo, en dependencia con dicha cantidad, sea mínima.

3.- Mejoras según las reivindicaciones 1 y 2; caracterizadas por hilar en presencia de un compuesto de fórmula:

- 14

279106



7.- Mejoras introducidas en el procedimiento para la obtención de hilos de celulosa regenerada de alta tenacidad.

Esta memoria consta de catorce páginas escritas por una sola cara.

5

BARCELONA, - 3 JUL 1962
P. A.

JOSÉ M. RIBERA
P. A.