

mg.

Caso LSB 113

279182



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 Avda. José Antonio Primo de Rivera, nº 654 -  
BARCELONA.

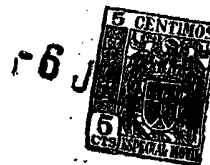
por:

"Procedimiento mejorado para la obtención de filamentos de  
celulosa regenerada"

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

M e m o r i a   D e s c r i p t i v a

La presente patente se refiere a un procedimien-  
to mejorado para la obtención de filamentos de celulosa  
regenerada susceptibles de ser rizados. La fabricación de



ciertos géneros (p.e. tapices, alfombras, terciopelos) se ha orientado ultimamente, dentro ciertos límites, hacia la utilización de filamentos de rayón susceptibles de ser rizados y preparados por un procedimiento clásico de hilatura en el que la viscosa se hila en un baño coagulante y los filamentos resultantes, estirados en las poleas, se recogen en forma de tortas en un pote rotativo. Luego el filamento bajo la forma de torta, se somete a los post-tratamientos líquidos, se seca y se estira en estado húmedo y, finalmente, se seca bajo tensión. El filamento ya acabado y torcido, apropiado para la fabricación de ciertos artículos textiles (p.e. tapices, alfombras) posee un rizado latente, es decir, una cierta capacidad para rizarse.

Para desarrollar este rizado latente es necesario tratar los géneros con una solución caustica al 4% a la temperatura ambiente. Para neutralizarlo lavar el exceso de álcalines necesario, antes del secado, un segundo tratamiento líquido. Por ejemplo, un textil tratado por una solución cáustica, puede necesitar un tratamiento ácido de neutralización seguido de un enjuague, lo que aumenta el precio del producto acabado.

Los filamentos blancos, que pueden ser teñidos, y en los que se desarrolle un rizado uniforme al mojarlos con agua, son de gran interés para la industria textil dedicada a la fabricación de ciertos géneros.

La presente patente se refiere a un procedimiento mejorado para la obtención de filamentos de este último tipo, los cuales hasta tratarlos solamente con agua para que se desarrolle su rizado latente.

El rizado puede desarrollarse en agua fría an-





agua fria, en una solución de formaldehído, en baños acu-  
sos de tintura, y en las soluciones acuosas en general.

5 Según el procedimiento de la presente patente,  
para fijar este rizado y, de forma general mejorar la re-  
sistencia al arrugado (p.e. la resistencia al aplastado de  
los terciopelos) así como para darle una estabilidad dimen-  
sional despues de mojado, es ventajoso incorporar a la  
viscosa durante su hilatura, una cierta clase de resinas.  
La resina puede añadirse en la proporción de 1 a 15% en  
10 peso (preferiblemente de 2,5 a 5%) basado en el contenido  
de celulosa de la viscosa.

15 Según el procedimiento de la presente patente,  
para la producción de un filamento con una capacidad excep-  
cional de rizado, se hila la viscosa en un baño acuoso  
ácido y coagulante, y en un baño de regeneración, que tiene,  
debido a un elevado contenido total salino, un efecto de  
deshidratación rápido sobre el filamento de xantato hilado,  
produciéndose sobre el filamento una piel parcialmente re-  
generada de espesor substancial alrededor de un núcleo aun  
20 substancialmente líquido. La piel se produce rápidamente  
y posee una fuerte tendencia a encogerse, debido a la  
acción deshidratante del baño coagulante, enfrentándose  
con la compresibilidad del núcleo. Ello da lugar a grietas  
o roturas longitudinales de los filamentos, que dan lugar  
25 a que parte del núcleo se escape a través de las partes ro-  
tas y, en este estado, se formen finalmente los filamentos.  
La parte del filamento que ha sido forzada fuera del núcleo,  
responde diferentemente a un subsiguiente estiraje (necesario  
para obtener la calidad de rizado deseada) respecto al  
30 resto del filamento y parece actuar como si se hubiera ob-



tenido a partir de una viscosa enteramente distinta.

La parte de filamento provista de una piel espesa, ocupa siempre el interior de las curvas de rizado, debido a su fuerte tendencia a encogerse.

5 La composición de la viscosa hilada, puede encontrarse dentro una extensa gama de tipos pero la preferida, expresada en porcentaje en peso de la solución, se encuentra entre 35 y 40% de  $CS_2$ , 7,0 a 8,4% de celulosa, 6,0 a 8,5% de hidróxido. Una composición preferida es: 8,4%  
10 de celulosa, 6,4% de NaOH y 36% de  $CS_2$  (C.e.V.).

15 Dos factores muy importantes para obtener filamentos con buen rizado latente, son el índice salino o madurez y la viscosidad de la viscosa. El índice salino deberá estar comprendido entre 5,0 y 5,5 y la viscosidad (medida por el método de caída de bola) entre 30 y 35 segundos.

El baño de hilatura debe tener una capacidad de regeneración equivalente a las de 7 a 14% de ácido sulfúrico, mezclado con una pequeña proporción de una sal de zinc y una elevada proporción de sulfato sódico.

20 La sal de zinc es, preferiblemente, el sulfato de zinc en una proporción de 0,5 a 3% en peso del baño de hilar. Es aconsejable un 1,5% de  $ZnSO_4$  en peso en el baño de hilar para obtener un buen rizado. Entre 1,0 a 2,0%, su efecto sobre el rizado es invariable.

25 Para asegurar una fuerte acción de deshidratación sobre los filamentos, es aconsejable una gran proporción de sales, utilizando entre un 13 a un 25% de sulfato sódico o potásico. Por regla general el baño de hilatura debe contener de un 6,6 a 7,7% de ácido sulfúrico, de 1 a  
30 1,5% de sulfato de zinc y de 16 a 20% de sulfato sódico.

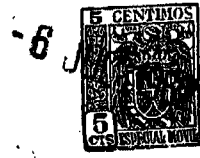


Su temperatura debe ser de 50 a 70°C.

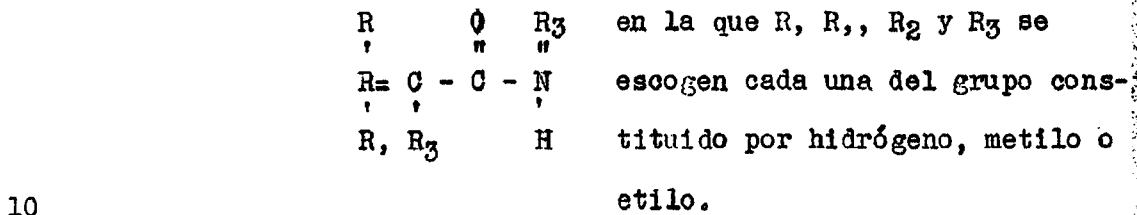
Los líquidos de post-tratamiento son del tipo clásico y comprenden un líquido regenerador, un baño alcalino de blanqueo, un ácido neutralizador, un álcali de lavaje, 5 otrolavaje y un baño suave de acabado. El baño de regeneración puede ser de cualquier tipo utilizado normalmente como 2º baño en un proceso de hilatura en doble baño. Preferiblemente está formado por una solución débil de ácido sulfúrico, fosfórico, nítrico o clorhídrico. El blanqueante 10 alcalino es, ordinariamente, una solución acuosa de hipoclorito sódico o sustancia análoga. El neutralizador ácido aplicado después del blanqueo es ordinariamente del mismo tipo de ácido que el empleado en la regeneración. El acabado aplicado después del lavaje con agua es fundamentalmente 15 un lubricante constituido ordinariamente por ceras minerales, vegetales o aceites.

Según un ejemplo de realización preferido de la presente patente, la sensibilidad al agua o hinchazón de los filamentos y la capacidad de retención de agua de los artículos 20 de celulosa regenerada, se disminuye convirtiendo los productos de reacción susceptibles de ser dispersados o solubilizados en el agua (tales como el formaldehído, o un polímero lineal de monoamida de al menos un 30% en peso de unidad monómera, que contiene grupos amida) en productos endu- 25 recibles por calor y obtener condiciones insolubles en la misma masa y sobre el artículo considerado. El término monoamida se utiliza como una expresión genérica para la clase de compuestos de este orden que pueden definirse de una forma más técnica como sigue: una monoamida con un 30 solo enlace no saturado carbono a carbono de una amida del

279182



grupo constituido por los ácidos acrílicos y los ácidos  
 -alkilos o -alkilos substituidos -metileno monocarboxílico  
 y N-alkilo substituido y sus derivados, los constituyentes  
 alkilo son metilo o etilo, la amida solo tiene su grupo  
 5 unido al átomo N. La fórmula general de estas amidas es la  
 siguiente:



La denominación polímero de monoamida se utiliza como término genérico para los homopolímeros y los copolímeros de los compuestos mencionados, obtenidos directamente por polimerización, o copolimerización, o indirectamente por hidrólisis, saponificación, u otra reacción sobre un polímero o copolímero producidos anteriormente.

El producto de reacción lineal puede designarse bajo el nombre de condensado reactivo, de condensado parcial o de precondensado. Los condensados parciales pueden producirse: 1º por polimerización o copolimerización de la misma acrilamida o una acrilamida substituida para obtener un polímero reactivo de una amida con el formaldehído, o 2º, hidrolizando un polímero o copolímero del acrilonitrilo, o un acrílo-substituido alkilo, tal como el metacrilonitrilo, para producir un producto polimérico en el que, al menos, un 30% de unidades monomeras comprenden grupos amido.

Los polímeros pueden obtenerse por una solución standard, o por técnicas de polimerización de emulsiones en presencia de un catalizador peroxi, como p.e. el persulfato potásico.

30 Cuando se utilizan copolímeros, la unida mono-

19182



5 mera distinta a aquella que contiene el grupo amida, puede considerarse como derivada de no importa que otro monomero no saturado etilénicamente, tales como el acetato de vinilo, el cloruro de vinilo, el alcohol vinílico, el ácido acrílico, el acrilonitrilo, el ácido metaacrílico, el meta-  
10 orilonitrilo, el cloruro de vinilideno, el etileno, etc., o mezclas de ellos. Del mismo modo utilizando el método 2º, los productos hidrolizados pueden contener el nitrito y/o grupos carboxilos, como tambien grupos amido, si se les ha obtenido a partir de poliacrilonitrilos o de polime-  
15 tacrilonitrilos. Pueden igualmente obtenerse de otros grupos tales como los hidroxilos y/o los grupos acetatos, si se obtienen a partir de copolímeros tales como los copolímeros de acrilonitrilo y de acetato de vinilo.

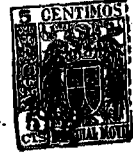
15 Los productos de condensación del formaldehido y del polímero monoamida pasan a través de diferentes etapas de una solución soluble en agua, o de productos de reacción dispersables en agua, que contienen grupos amido de reacción con al menos un H en el átomo N hacia el punto  
20 final, endurecido por el calor e insoluble, de los condensados.

La modificación de las propiedades de las fibras de viscosa mediante hilatura por inyección de poliacrilamida y derivados, puede obtenerse de diversas maneras.

25 1º En hilatura por inyección de poliamida seguida de un tratamiento subsiguiente de las fibras o tejidos con una solución de formaldehido y catalizadores de débil acidez;

30 2º Inyección de hilatura de una poliamida metilada, seguida de un tratamiento de las fibras o tejidos con un catalizador de débil acidez;

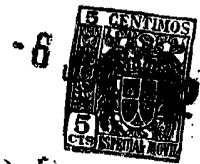
-6 JUL



3<sup>a</sup> Inyección de hilatura de una mezcla de poliamida y formaldehído, seguida de un tratamiento de las fibras o tejidos con un catalizador de débil ácida.

El primer método es el preferido, y por tanto, la descripción subsiguiente del procedimiento atañerá ampliamente a esta versión.

Dado que el polímero resinoso en el filamento necesita reaccionar con el formaldehído para formar un producto de condensación de mallas cruzadas, esto puede tratarse más efectivamente utilizando como baño acuoso de rizado, una solución acuosa de formaldehído que contenga el catalizador de mallas cruzadas. Se cree que la modificación de la celulosa regenerada resulta principalmente de los enlaces cruzados del nitrógeno amido o amino con un polímero, estos enlaces recubren las cadenas de celulosa y sirven para estabilizarlas, aunque no quede excluida la posibilidad de enlaces cruzados con los grupos hidroxilos sobre las cadenas de celulosa. Esta reacción entre el formaldehído y el polímero puede completarse calentando el artículo de celulosa regenerada a una temperatura de 100°C a 170°C, preferiblemente entre 140°C y 160°C durante un intervalo de tiempo que varía inversamente con la temperatura, es decir entre 5 y 30 min. y preferiblemente en presencia de un catalizador ácido. El artículo formado por celulosa regenerada y el polímero monoamida lineal puede ser tratado en un baño de gel, hinchado con una solución neutra o alcalina de formaldehído, secado y luego tratado con una solución de catalizador o el artículo puede tratarse con una solución acuosa de formaldehído que contenga el catalizador ácido. En muchos casos, el artículo calentado contiene un residuo de catali-



279182

zador ácido.

5 Los catalizadores ácidos pueden describirse como ácidos débiles, solubles en agua, o como las sales ácidas que, en concentraciones de 0,25 a 0,50% en peso s/agua, forman una solución acuosa con un pH ácido, o que, después del calentamiento, se disocian para dar una base volátil dejando un residuo ácido. Los catalizadores preferidos son el fosfato monobásico y dibásico de amonio. Otros catalizadores apropiados son los ácidos oxálicos, tartáricos, 10 lácticos, cítricos, fómicos, propiónicos, bóricos y el ácido succínico,  $ZnCl_2$ ,  $NH_4Cl$  y una mezcla de  $Na_2SO_4$  y  $NaHSO_4$ .

15 La medida del porcentaje de rizado y el número de rizos por unidad de longitud es simplemente pueden preverse de una manera rápida ciertas propiedades de los géneros elaborados. La relación de rizado es el porcentaje de encojimiento de una muestra de ensayo de 15 cm. cuando se sumerge en un baño de rizado:

$$\% \text{ relación de rizado} = 100 \frac{(l - \text{longitud final})}{\text{longitud inicial}}$$

20 Porcientos de rizado por encima de 55% producen artículos (p.e. alfombras) de nivel uniforme. Por debajo de 55% los artículos presentan un aspecto poco agradable, p.e. la alfombra tiene un pelo largo y áspero, De forma análoga un artículo de 6 rizos por cm. en un hilo con filamentos de título 2,75 den. (2700/980) da lugar a alfombras 25 poco atractivas y a pelos aplastados, pero dichas alfombras pueden ser apropiadas p.e. para antecamas. Una fibra con 2 a 3 rizos por cm., con un porcentaje de rizado elevado (p.e. 65%) da alfombras muy atractivas.



N O T A

Se reivindica como objeto de esta patente de introducción:

- 5 1.- Procedimiento para la obtención de filamentos de celulosa regenerada susceptibles de rizarse en el agua, caracterizado por hilar la viscosa en un baño de coagulación, en condiciones tales que se obtiene una pluralidad de filamentos de secciones desequilibradas, retirando luego del baño dichos filamentos en forma de haces de filamentos, los cuales son sometidos a un primer estiraje en 10 un baño plastizante, luego a un segundo estiraje durante el cual se les trata con los líquidos de acabado y, finalmente, se les estira por tercera vez, se les seca y se les reúne.
- 15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la viscosa tiene un índice salino de 5 a 5,5 y una viscosidad, medida por el método de caída de bola, de 30 a 35 seg.
- 20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el baño de coagulación tiene un contenido elevado de sal y un débil contenido de ácido.
- 25 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el baño está formado por una solución acuosa de 6,6 a 7,7% de ácido sulfúrico, 1 a 1,5% de sulfato de zinc y 15 a 20% de un sulfato de un metal alcalino.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el primer estiraje es de un 40 a 50%.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que los tratamientos líquidos comprenden un baño de regeneración otro de lavado uno de blanqueo.



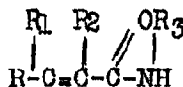
y finalmente un acabado lubricante.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que los filamentos se estiran progresivamente durante su post-tratamiento líquido.

5 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que los filamentos se estiran inmediatamente antes e inmediatamente después del post-tratamiento líquido; pero no durante dicho post-tratamiento.

10 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el 2º estiraje es de 1 a 10% y el 3er. estiraje es suficiente para aumentar el estiraje total en un 50 a 65%.

15 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por añadir a la viscosa un polímero lineal de monoamida de fórmula general



en la que R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son hidrógeno o radicales, metilo o etilo, tratando luego el hilo recogido con formaldehído.

20 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado en que el polímero lineal de monoamida es una poliacrilamida.

12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que los filamentos reunidos se mojan en una solución acuosa de formaldehído en presencia de un catalizador de enlaces cruzados.

25 13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que los filamentos tratados con formaldehído son calentados a 100º-170º C a fin de formar una resina en los filamentos.

30 14.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que los filamentos acabados se tratan con

279182



un baño no cáustico para desarrollar el rizado.

15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado en que el baño para desarrollar el rizado es una solución acuosa de formaldehído.

5

16.- Procedimiento mejorado para la obtención de filamentos de celulosa regenerada.

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

BARCELONA, - 6 JUL. 1962

P. A.

JOSÉ M. ESCOBAR  
P. P.

