

16 ENE 1930

284208



284208

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 LA MANUFACTURA DE HILOS Y FIBRAS CORTADAS ARTIFICIALES DE CELULOSA REGENERADA"

La presente invención se refiere a un procedimiento para la manufactura de hilos y fibras cortadas de celulosa regenerada, así como a los hilos y fibras cortadas obtenidos por el mismo.

5

Los hilos de celulosa regenerada utilizados para reforzar artículos de caucho, tales como correas de transmisión, deben tener una gran tenacidad o resistencia y un alargamiento relativamente reducido. Los hilos que poseen gran tenacidad y relativamente poco alargamiento se designan comúnmente como hilos de alto módulo.

10

284208

16



El módulo de un hilo viene determinado por la fórmula siguiente:

$$M = \frac{100 S}{E}$$

5 en la cual M es el módulo, S es la resistencia a la rotura en gramos por denier, y E es el porcentaje de alargamiento a la rotura.

10 Para la manufactura de hilos artificiales y fibras cortadas de celulosa regenerada se conocen ya procedimientos en los cuales una viscosa que contiene formaldehído y al menos un compuesto que da filamentos de estructura pelicular se pasa por extrusión a un baño de hilar que contiene ácido sulfúrico diluido, sulfato sódico y de 1 a 9% en peso de sulfato de cinc, y en el cual se estiran los hilos recién formados.

15 El formaldehído y los compuestos que dan estructura pelicular se añaden a la viscosa. Los hilos obtenidos por este procedimiento presentan una gran tenacidad y un alargamiento relativamente reducido.

20 Se ha descubierto ahora que con este procedimiento ya conocido se pueden obtener hilos de módulo superior hilando una viscosa que se prepara por disolución de xantato de celulosa en una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino, a la cual se ha añadido formaldehído.

25 Se obtienen resultados óptimos añadiendo el formaldehído a la lejía de disolución inmediatamente antes de mezclar con ésta el xantato de celulosa.

30 La proporción mínima de formaldehído a añadir a la lejía es, conforme a la invención, de 0,05% en peso, basada en la celulosa de la viscosa. La proporción máxima

284208

16



es de 0,1 % en peso, basado en la celulosa de la viscosa. Puede emplearse un porcentaje superior, pero aumentando la proporción no se obtiene mejor perfeccionamiento.

5 Conforme a la invención, la viscosa contiene, además del formaldehído, uno o más compuestos que dan filamentos de estructura pelicular. Tales compuestos se designan como modificadores.

10 Son modificadores ya conocidos las aminas, los compuestos amónicos cuaternarios, carbamatos, éteres de la fórmula $RO(CH_2CH_2O)_nR'$, en la que R es un grupo de alcohol o arilo y R' es hidrógeno, un grupo de alcohol o arilo, y polietilenglicoles.

15 Son ejemplos de aminas las siguientes: ciclohexilamina, quincina, etilendiamina, hexametildiamina, dipropilentríamina, dodecilamina, dibutylaminopropilamina.

20 Como ejemplos de compuestos amónicos cuaternarios se citan los siguientes: hidróxido de benciltrimetilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, bromuro de tetraetilamonio, yoduro de tetraetilamonio e hidróxido de tributilpropilamonio.

Son ejemplos de carbamatos los que siguen: ciclohexilditiocarbamato de Na, fenilditiocarbamato de Na, morfoll-N-ditiocarboxilato de Na y ciclohexil-morotiocarbamatos de Na.

25 Como ejemplos de éteres de la fórmula $RO(CH_2CH_2O)_nR'$ se citan los siguientes: fenoxietanol, etoxietanol, metoxietoxietanol y butoxietoxietanol.

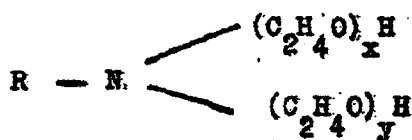
30 En el procedimiento conforme a la invención se prefiere utilizar como modificador un polietilenglicol de un peso molecular de 200 a 4.500.

284208



Para obtener un proceso que se desarrolle sin dificultades, se recomienda hilar la viscosa en presencia de un compuesto que contrarreste la ocurrencia de faltas o defectos de hilatura. Tales compuestos son usualmente de actividad catiónica como, por ejemplo, el cloruro de laurilpiridinio, el cloruro de estearilpiridinio, el yoduro de dodeciltrietilamonio, y los compuestos de la fórmula:

10

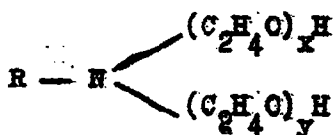


en la cual R es una cadena alifática que tiene de 8 a 24 átomos de carbono, y $x + y = 5$ a 25 (no siendo x ni $y = 0$).

15

En un procedimiento conforme a la invención, de resultados muy satisfactorios, se hace uso de una viscosa que contiene, además del formaldehído, un polietilenglicol de un peso molecular comprendido entre 200 y 4.500, y un compuesto de la fórmula:

20



25

en la cual R es un grupo alquílico que tiene de 8 a 24 átomos de carbono, y $x + y = 5$ a 25 (no siendo x ni $y = 0$).

La proporción de polietilenglicoles y de los compuestos de nitrógeno antes citados puede variar entre 0,3% y 5% en peso, basada en la celulosa de la viscosa.

30

En la viscosa, el contenido de celulosa puede variar de 5% a 8,5% en peso. La proporción de disulfuro de

284208

16



carbón utilizada para xantatar la álcali celulosa es de 25% a 60% en peso, basada en la celulosa de la álcali-celulosa. Ahora bien, se prefiere utilizar de 38% a 40% en peso. La madurez de la viscosa durante la hilatura es de 8 a 20 (índice de Hottenroth), siendo el valor preferido de 13 a 14,5.

Se ha descubierto que la presencia del formaldehído en la viscosa acelera la maduración de la viscosa (véase la tabla I).

TABLA I

	Viscosa con 0,5% en peso de for- maldehído (basa- do en la celulosa de la viscosa), añadido a la le- jía disolvente.	Viscosa sin formaldehído
Temperatura de disolu- ción	16,5°C	16,5°C
Tiempo de maduración (segunda maduración)	23 horas	43 horas
Índice de madurez (Hottenroth)	11 - 13	15 - 17

El efecto del formaldehído en la viscosa puede verse además en la gráfica que se acompaña, en la que se representa para las dos viscosas la relación de xantato en ordenadas y el índice de madurez de Hottenroth en abscisas. Las líneas A y B se refieren a viscosas que contienen 0,5% y 0,0% en peso de formaldehído, respectivamente, basado en la celulosa de la viscosa.

Se prefiere estirar los hilos recién hilados, en elevada proporción de estirado, en un baño caliente secundario que contiene ácido diluido: por ejemplo, en un baño



284208

5 tenía una viscosidad de aproximadamente 60 segundos (método de la caída de bola) y contenía 7,3% en peso de celulosa, 5,5% en peso de álcali total y 2,25% en peso de azufre total. La viscosa recién preparada fué desaireada, filtrada y madurada a un índice de madurez de Hottenroth de alrededor de 13,5.

10 La viscosa fué pasada por extrusión a un baño de hilar de 42°C, que contenía 5% en peso de ácido sulfúrico, 8,5% en peso de sulfato sódico, 5% en peso de sulfato de cinc y unas 1000 ppm (partes por millón) del compuesto de nitrógeno arriba citado.

15 Al cabo de un recorrido de unos 60 cm a través del baño de hilar, el hilo fué retirado y pasado por un baño secundario de 92°C, que contenía 3% en peso de ácido sulfúrico, 1,4% en peso de sulfato sódico y 0,5% en peso de sulfato de cinc, con una distancia de inmersión de alrededor de 100 cm. El hilo así producido se recogió en una cubeta de hilar giratoria. En el baño secundario se mantuvo una tensión de 1600 gramos, para producir un estirado de 20 140%. El hilo recogido fué tratado a continuación de manera usual. Las propiedades del hilo se ponen en la tabla II que sigue.

TABLA II

25	Resist. acond.	Alarg. acond.	Resist. húmedo	Alarg. húmedo	Módulo acond.	Módulo en húmedo
	(g/d)	(%)	(g/d)	(%)		
1698 denier/ 1644 filamentos	5,51	15,6	3,69	18,1	35,3	24,0

Ejemplo II

30 De manera semejante a la descrita en el ejemplo I

284208



se prepararon cinco viscosas, que contenían 7,3% en peso de celulosa, 5,5% en peso de álcali total y 2,3% en peso de azufre total. Una de las viscosas servía de control, y no contenía formaldehído. Las otras cuatro contenían diversas proporciones de formaldehído, diversas proporciones de polietilenglicol (peso molecular aproximado de 2000) y diversas proporciones del compuesto nitrogenado mencionado en el ejemplo I.

Las viscosas se pasaron por extrusión a unos baños de hilar de 42°C que contenían 8,5% en peso de sulfato sódico y 5,0% en peso de sulfato de cinc. Los baños de hilar contenían además proporciones variables de ácido sulfúrico. La distancia de inmersión de los hilos en el baño de hilar fué de unos 70 cm. Los baños secundarios de 92°C contenían todos ellos 2,4% en peso de ácido sulfúrico, 1,1% en peso de sulfato sódico y 0,5% en peso de sulfato de cinc. Los hilos de hilatura y estirado tenían un número de denier de 1100, y estaban compuestos de 1100 filamentos. Los resultados se reflejan en la tabla III.



284208

T A B L A III

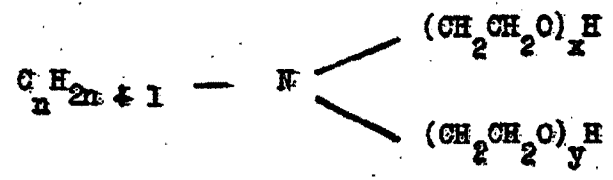
% en peso de H ₂ SO ₄ en el be- Ho de hi- Jar.	CH ₂ O Polietileno- glicol Compuesto Nitrogenado	0		0,5% en peso		1,5% en peso		1,5% en peso	
		1,5% e.p.	1,5% e.p.	1,5% e.p.	1,5% e.p.	1,5% e.p.	1,5% e.p.	1,5% e.p.	1,5% e.p.
	Resist. secund. g/d	Alarg. %	Módulo	Resist. secund. g/d	Alarg. %	Módulo	Resist. secund. g/d	Alarg. %	Módulo
4,5	4,94	16,6	29,8	4,82	15,4	31,3	5,02	15,4	32,6
4,75	5,08	16,5	30,8	5,49	16,6	33,1	5,47	15,6	35,1
5,0	4,92	15,8	31,2	5,57	15,4	36,2	5,35	15,2	35,2
5,25	4,79	15,3	31,3	5,50	15,4	35,7	5,32	14,5	36,7
5,5	4,12	13,4	30,8	5,48	14,9	36,8	4,23	11,0	38,5

* Todos los porcentajes están basados en la celulosa de la viscose.



Ejemplo III 284208

5 Por el mismo procedimiento indicado en el ejemplo I se prepararon cinco viscosas que contenían 7,3% en peso de celulosa, 5,5% en peso de álcali total y 2,25% en peso de azufre total. Todas ellas tenían una viscosidad aproxima-
 10 da de 55 segundos (método de la caída de bola) y un índice de madurez de Hottenroth de 13 a 14,5. Cada viscosa contenía 0,5% en peso de polietilenglicol (de un peso molecular de alrededor de 2000) y 2,0% en peso de un compues-
 to de la fórmula



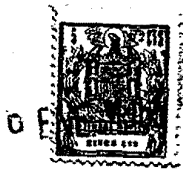
15 en la cual $n = 12-14$, y $x + y =$ alrededor de 15. Cada viscosa se pasó por extrusión a un baño de hilar de 42°C que contenía 5% en peso de ácido sulfúrico, 8,5% en peso de sulfato sódico, 5% en peso de sulfato de cinc y unas 1500 ppm del compuesto de nitrógeno arriba citado. La dis-
 20 tancia de inmersión en el baño de hilar era de unos 60 cm. La composición del baño secundario era de 3% en peso de ácido sulfúrico, 1,4% en peso de sulfato sódico y 0,5% en peso de sulfato de cinc, con una temperatura de 92°C. La tensión y el estirado fueron los mismos del ejemplo I.
 25 Los hilos obtenidos se componían de 1444 filamentos y tenían un número de denier aproximado de 1700. Los resultados fueron los siguientes:

TABLA IV

% en peso de formaldehído en la viscosa (basado en el contenido de celulosa de la viscosa):

	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Resist. acond. (g/d)	4,81	5,27	5,24	5,16	5,24	5,51
Alarg. acond. (%)	14,8	14,9	15,2	15,6	15,6	15,5
Módulo (acond.)	32,5	35,4	34,5	33,1	33,6	35,5
Resist. húmedo (g/d)		3,68	3,72	3,68	3,40	3,69
Alarg. húmedo (%)		17,8	18,1	18,4	17,7	18,1
Módulo (en húmedo)		20,7	20,6	20,0	19,2	20,4

! H !



284208



Ejemplo IV

284208

5 Con el mismo procedimiento descrito en el ejemplo I se prepararon cuatro viscosas que contenían 7,3% en peso de celulosa, 5,5% en peso de álcali total y 2,25% en peso de azufre total. Todas ellas tenían una viscosidad aproximada de 55 segundos (método de la caída de bola) y una relación de xantato de 48 a 50. Las viscosas contenían 0,5% en peso de formaldehído, 1,5% en peso de polietilenglicol (de un peso molecular aproximado de 2000) y 10 1,5% en peso del compuesto de nitrógeno mencionado en el ejemplo III (los porcentajes se basan en la celulosa de la viscosa).

15 Cada viscosa se pasó por extrusión a un baño de hilar de 42°C que contenía 4,9% en peso de ácido sulfúrico, 8,5% en peso de sulfato sódico, 5% en peso de sulfato de cinc y 1800 ppm del compuesto de nitrógeno mencionado en el ejemplo III. El baño secundario, de 93°C, contenía 3% en peso de ácido sulfúrico, 1% en peso de sulfato sódico y 0,5% en peso de sulfato de cinc. La tensión del 20 hilo en el baño secundario era de unos 1800 gramos. Los hilos se componían de 1644 filamentos, y tenían un número de denier de 1700. Los resultados fueron los siguientes:

TABLA V

Punto de edición del formaldehído →	Lejía de disolución	Inyectado en la tubería de hilatura. (1 hora antes de hilar)	Inyectado en la tubería de la máquina de hilar (inmediatamente antes de hilar).
Horas de maduración de la viscosa.	23	31	43
Índice de madurez de Hottenrotz	13,0-14,5	16,0-17,5	15,0-17,0
Resist. acond. g/d	5,51	5,12	4,99
Alarg. acond. (%)	14,5	15,2	14,3
Módulo	38	33,7	35,0
Resist. húmedo g/d	3,69	3,25	3,30
Alarg. húmedo (%)	17,1	17,6	17,8
Módulo	21,6	18,4	18,5
Color de formaldehído cerca de la máquina de hilar	ninguno	si	si (fuerte)

284208



284208



La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 17 de Enero de 1962, bajo el número 166.908, 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:

1. Un procedimiento para la manufactura de hilos y fibras cortadas artificiales de celulosa regenerada, en el cual se toma una viscosa que contiene formaldehído y al menos un compuesto que da estructura pelicular a los filamentos, y se pasa por extrusión a un baño de hilar que contiene ácido sulfúrico diluido, sulfato sódico y de 1% a 9% en peso de sulfato de cinc y en el cual se estiran los hilos recién formados; caracterizado dicho procedimiento por el hecho de que la viscosa que se hila se prepara disolviendo xantato de celulosa en una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino, a la cual se le ha agregado formaldehído.

2. Un procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que a la lejía disolvente se le añade formaldehído inmediatamente antes de mezclar el xantato de celulosa con la lejía.

3. Un procedimiento conforme a la reivindicación

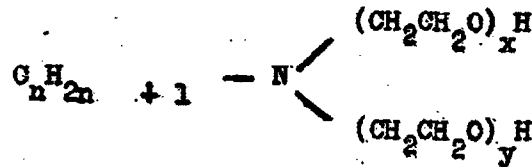
284208



1 ó 2, caracterizado por el hecho de que la viscosa contiene de 0,05% a 1,0% en peso de formaldehído, basado en la celulosa de la viscosa.

4. Un procedimiento conforme a la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado por el hecho de que la viscosa contiene, además del formaldehído, un polietilenglicol de un peso molecular de 200 a 4500.

5. Un procedimiento conforme a la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que la viscosa contiene también un compuesto de la fórmula:



en la cual $n = 8$ a 24 , y $x + y = 5$ a 25 (ni x ni $y = 0$).

6. Un procedimiento para la manufactura de hilos y fibras cortadas artificiales de celulosa regenerada.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

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

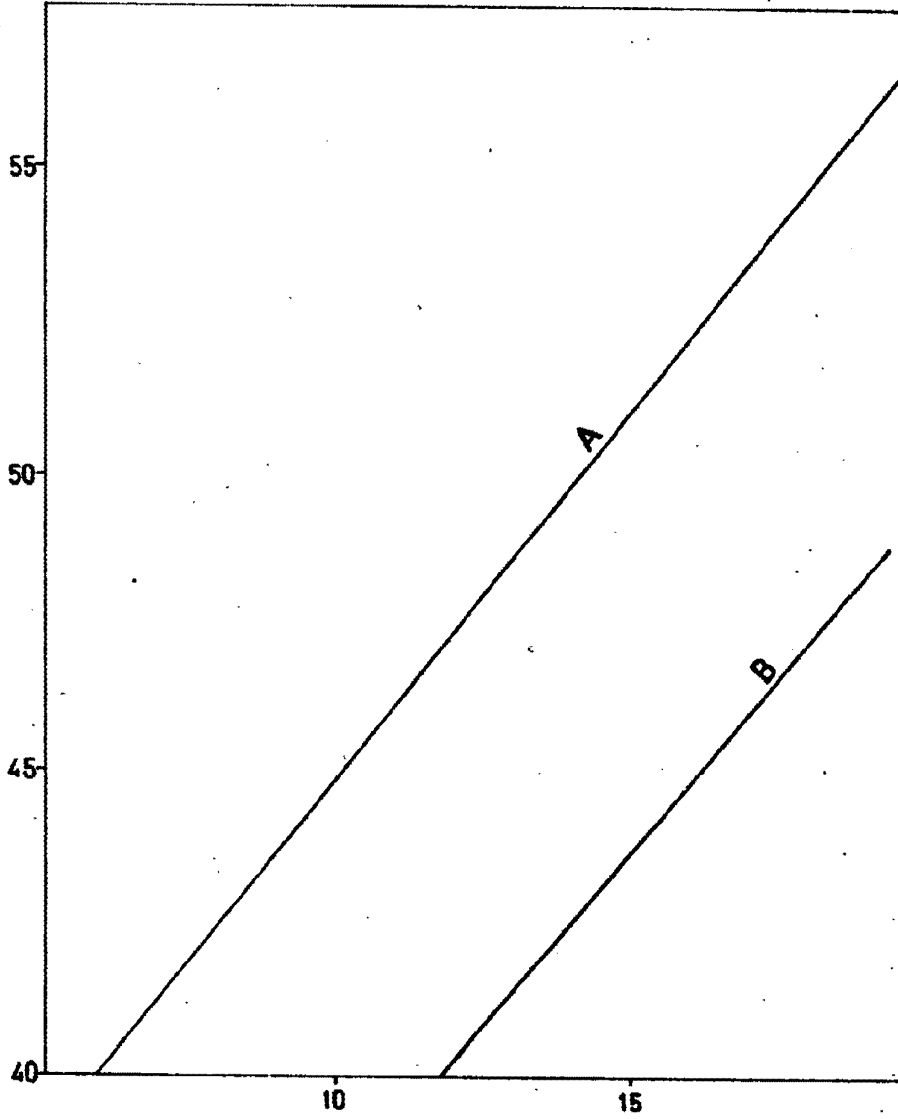
Madrid,

16 ENE 1963

Alonso de Ercilla

123/62

284208



Alberto de E...
Alberto de E...