



1^{er} CERTIFICADO DE ADICION
por 20 años

per "Una mejora introducida en el objeto de la patente principal número 293.420 por "Nuevo procedimiento de hilatura de fibras de elevada tenacidad en húmedo" - - - - -

a favor de: **SOCIEDAD ANONIMA DE FIBRAS ARTIFICIALES, S.A.F.A.**, de nacionalidad española, domiciliada en **MADRID**, calle Peñagrandes, nº 2.

- - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

En la patente principal número 293.420 se ha descrito un nuevo procedimiento de obtención de fibras, filamentos y similares que tengan una tenacidad en húmedo a lo menos igual a 4 gramos per denier, un alto módulo de elasticidad interpretándose per un alargamiento en húmedo inferior a 3 por cien bajo una carga de 0,5 gramos per denier, así como una estructura microfibrilar estable, por hilatura de una viscosa de fuerte viscosidad que tiene un índice gamma elevado y conteniendo una celulosa de GP elevado en un baño de débil concentración en ácido y en sulfato sódico, siendo dicho procedimiento notable per el hecho de que el baño se mantiene a una temperatura extremadamente baja inferior a 10 grados



centígrados, principalmente comprendida entre 10 y 0 grados centígrados.

Según la invención objeto del presente certificado de adición, se logran unos filamentos de características todavía mejores, especialmente unos filamentos de alta tenaci-
5 dad tanto en estado condicionado como en estado húmedo, por hilatura de viscosas tales como las descritas en la patente principal, en un primer baño de débil concentración en ácido y en sulfato sódico, a temperatura inferior a 10 grados
10 centígrados, siendo la característica esencial de la invención que los filamentos formados son conducidos en un baño intermedio frío que contiene aldehído, luego estirados en un segundo baño, de preferencia frío conteniendo lo mismo un aldehído. La presencia del aldehído provoca la forma-
15 ción de un complejo más estable del xantato, como se ha indicado en otras patentes, y el índice gamma de los filamentos al estado de gel es bloqueado muy rápidamente a una distancia relativamente corta después de la salida del primer
20 baño. De este hecho los filamentos se hallan a un índice gamma todavía más elevado durante la operación de estirado, comparativamente al proceder de la patente principal, y además, la caída de este índice es mucho más lenta.

Además, se ha encontrado, y es una de las principales características de la invención, que los filamentos estirados
25 en el aire pueden todavía sufrir un estirado complementario en un baño secundario frío, contrariamente a la práctica habitual que consiste en emplear un segundo baño caliente. Se puede en estas condiciones alcanzar unos estirados notablemente más elevados, y en consecuencia unas tenacidades ex-



- 3 -

294556

opcionales.

El empleo de un baño intermediario y de un segundo baño frío, conteniendo ambos un aldehído, es extremadamente ventajoso pues evita los desprendimientos de vapores nocivos en la atmósfera de los talleres. Además, este modo de proceder evita la contaminación del primer baño de hilatura. En efecto cuando el aldehído, por ejemplo el formaldehído, se halla en contacto con hidrógeno sulfurado o tiocarbonatos, como éste es el caso dentro del primer baño, se forma tritiano lo cual perturba la marcha normal de la hilatura y hace necesaria una purificación continuada del primer baño.

Para la puesta en práctica de la invención se utiliza de preferencia una viscosa que contiene a lo menos 3 por cien de celulosa y 1.5 a 9 por cien de sosa y cuya tasa de sulfocarbonatación es 35 por cien a lo menos en relación a la alfa-celulosa puesta en obra. El índice gamma de la viscosa en el momento de la hilatura debe estar comprendido entre 45 y 100 y la celulosa contenida en la viscosa debe tener un GP de 400 a lo menos, de preferencia superior a 500. La viscosidad de la viscosa debe estar comprendida entre 150 y 1000 poises, y es de preferencia superior a 400 poises. La viscosa es hilada en un primer baño que contiene menos de 40 gramos de ácido, de preferencia de 5 a 25 gramos de ácido por litro, de 10 a 100 gramos, de preferencia menos de 40 gramos por litro de sulfato sódico, y poco o nada de sulfato de cinc (menos de 1 gramo por litro). El baño puede contener además pequeñas cantidades de un agente modificador tal como peróxido de



etileno, o una amina. La temperatura del primer baño es extremadamente baja y está comprendida entre 0 y 10 grados centígrados, de preferencia entre 2 y 8 grados centígrados.

5 Después de su salida del primer baño, los filamentos son secados, por foulardado y pasan alrededor de un rodillo que está parcialmente sumergido en un baño intermedio frío conteniendo formaldehído, pudiendo tener este baño, aldehído puesto a parte, la misma composición y la misma temperatura que el primer baño. Los filamentos son seguidamente es-

10 tirados de 120 por cien a lo menos en recorridos en el aire, después de nueve de 20 por cien al menos en un segundo baño de ácido diluído y frío conteniendo un aldehído, pudiendo tener este segundo baño la misma composición y la misma temperatura que el baño intermedio. Finalmente, los filamentos

15 son sometidos a un tratamiento de regeneración en un tercer baño, bajo una ligera distensión, y son recibidos en recipientes. Después de un tiempo de relajación de algunas horas se cortan los filamentos al estado ácido para producir unas fibras discontinuas, se lavan estas fibras y se las

20 trata en hinchamiento primario mediante sosa a 5 por cien para mejorar sus características transversales y su afinidad al teñido.

25 Los filamentos que son fabricados según el procedimiento descrito, poseen la estructura microfibrilar y sus características son estables y poco modificadas por un tratamiento subsiguiente con sosa a 5 por cien, mientras que en las mismas condiciones, los hilos de rayón ordinario y los hilos de rayón para neumáticos están profundamente desorganizados. Estos filamentos tienen una tenacidad elevada que pasa los



- 5 -

294556

4 gramos por denier, en húmedo y 4,5 gramos por denier, en
condicionado y poseen un módulo de elasticidad elevado al es-
tado húmedo, que se traduce por un alargamiento inferior 3
por cien bajo una carga de 0,5 gramos por denier. Tienen una
5 sección circular y su hinchamiento en generalmente inferior
a 65 por cien. Por un tratamiento apropiado con ácido nítrico
a 70 por cien (en peso) se puede constatar que poseen una es-
tructura fibrilar muy caracterizada mucho más próxima de la
del algodón que de aquellas de las otras fibras de celulosa
10 regenerada. Los estudios físicos, como por ejemplo aquellos
de la difracción a los rayos X y de la birrefringencia, reve-
lan la existencia de una estructura extremadamente orientada
con sin embargo buenas características transversales.

Describiremos ahora un ejemplo de realización de dos va-
15 riantes del procedimiento según la invención dados sin carác-
ter limitativo alguno y que cubren cualquier otra variante
dentro de la misma esencia del procedimiento. Así la inven-
ción se aplica igualmente a la fabricación de otros artículos
de celulosa regenerada tales como el rayón textil, el rayón
20 de alta tenacidad, las películas, entre otros.

Ejemplo: En una primera variante, una pasta celulósica
de alto contenido en alfa-celulosa es empapada durante 30
minutos en sosa con 242 gramos por litro, a la temperatura
de 22 grados centígrados, y es luego prensada a la tasa de 3,1
25 en relación a la alfa-celulosa. La álcali-celulosa formada no
es sometida a ninguna maduración y es sulfocarbonatada direc-
tamente con 43 por cien de sulfuro de carbono (con relación a
la alfa-celulosa). Se disuelve luego el xantato formado en la
sosa diluida, a baja temperatura, mientras que se añade a la



masa una cantidad suplementaria de 5 por cien de sulfuro de carbono al mismo tiempo que 0,25 por cien de "Intrasol PSW" y 0,15 por cien de Nonanol (en relación a la alfa-celulosa). Se obtiene de esta manera una viscosa que contiene 5,5 por cien de celulosa y 3,2 por cien de sosa, cuyas características son: GP de 600, viscosidad 600 poises; índice gamma: 65.

5 Se hila la viscosa con ayuda de una hilera de 8.000 agujeros de 6 centésimas de milímetro, y con un tubo de 5 centímetros de diámetro y de 20 centímetros de longitud en un primer baño conteniendo 15 gramos de ácido sulfúrico, 25 gramos de sulfato de sodio y 0,3 gramos de sulfato de sodio y 0,3 gramos de sulfato de cinc por litro, a más de pequeñas cantidades de "Ceponol TS", a la temperatura de 8 grados centígrados. Después de un recorrido de 83 centímetros los filamentos son extraídos del baño y son escurridos entre dos rodillos de foulardado, pasando luego alrededor de un rodillo que está parcialmente sumergido en un baño inter-
10 mediario a 18 grados centígrados, de igual composición que el primer baño, pero conteniendo además 10 gramos de formal-
15 dehído por litro. Los filamentos son seguidamente estirados de 150 por cien en recorridos en el aire, después de nuevo de 30 por cien en un segundo baño, que tiene la misma composición y la misma temperatura que el baño intermedio, la longitud de inmersión en este baño siendo de 230 centí-
20 metros. Luego los filamentos pasan sobre una longitud de inmersión de 490 centímetros en un tercer baño a 95 grados centígrados obtenido por dilución del primer baño, de manera que contiene de 6 a 8 gramos por litro de ácido sulfúrico, los sulfatos de sodio y de cinc, hallándose en la relación



de dilución, mientras que estos filamentos son sometidos al mismo tiempo a una relajación de 0,8 por cien. El estirado total es así de 223 por cien. Se recibe finalmente el haz de 12000 deniers al estado de distensión en unos soportes apropiados. Después de un tiempo de estancia de 6 a 10 horas, se secciona el haz al estado ácido. Las fibras son entonces desacidificadas por lavado con agua cambiada, y son tratadas por una solución de sosa a 50 gramos por litro, a 30 grados centígrados durante 30 minutos, al estado de hinchamiento primario, luego sometidas a las operaciones de enjuague, de desulfuración, de lavado, de ensimado y de secado.

Para la segunda variante, se procede exactamente como acaba de indicarse, con excepción de que se emplea un segundo baño de estirado a 95 grados centígrados.

En la tabla que a continuación se da se indican las propiedades de los filamentos obtenidos en las variantes 1 y 2 que acaban de ser descritas, comparativamente a las propiedades de los filamentos obtenidos en el ejemplo 1 de la patente principal, y comparativamente a los filamentos obtenidos.



con un primer baño a 20 grados centígrados, sin baño intermediario al fermal

	Filamentos obtenidos con baño a 20 gra- dos centí- grados	Filamentos según el ejemplo 1 ^a de la pa- tente prin- cipal	Filamentos según la invención (variante 1)	Filamentos según la invención (variante 2 ^a)
Título denier.	1,5	1,5	1,45	1,5
Tenacidad en seco, gra- mos por denier.	3,8	5,2	5,8	5,9
Tenacidad en húmedo gramos por denier.	2,9	4,1	4,5	4,4
Alargamiento en seco, tanto por cien;	13	12,3	13,7	13,2
Alargamiento en húmedo tanto por cien.	14	12,9	15	13,2
Tenacidad al bucle (gra- mos por denier)	0,6	0,7	0,72	0,7
Módulo (alargamiento húmedo tanto por cien ba- jo una carga de 0,5 gra- mos por denier)	2,3	1,6	2	2,1
Caracteres microfibrila- res				
Tenacidad en húmedo des- pués de la acción del NaOH a 5 por cien, gramos por denier	1,8	3,2	3,5	3,3
Módulo (alargamiento hú- medo tanto por cien bajo una carga de 0,5 gramos por denier) después de la acción del NaOH a 5 por cien	7	3,7	3,2	3,2

Esta tabla muestra distintamente que los filamentos se-
gún la invención poseen unas propiedades microfibrilares neta-
mente más elevadas que aquellas de los filamentos obtenidos
según el ejemplo 1 de la patente principal, y que aquellas de
los filamentos obtenidos con un baño a 20 grados centígrados,
sin baño intermediario. Además, esta tabla pone en evidencia
que las propiedades de los filamentos obtenidos en la varian-



te 1 (Baño de estirado frío) son ligeramente superiores a las propiedades de los filamentos obtenidos en la variante 2 (Baño de estirado caliente), especialmente en lo que se refiere a los alargamientos.

5

N O T A

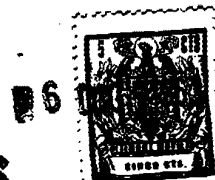
Por el primer certificado de adición a que se refiere la presente memoria descriptiva se REIVINDICA la propiedad y la explotación exclusiva de:

10 1.- Una mejora introducida en el objeto de la patente principal número 293.420 que recae sobre un nuevo procedimiento de hilatura de fibras de elevada tenacidad en húmedo por hilatura de una viscosa de fuerte viscosidad teniendo un índice gamma elevado y conteniendo una celulosa de GP elevado, en un primer baño de débil concentración en ácido y en 15 sulfato de sodio, cuya temperatura está comprendida entre 10 y 0 grados centígrados, esencialmente caracterizada por el hecho de que los filamentos formados en el primer baño son conducidos dentro de un segundo baño intermediario frío conteniendo un aldehído y luego estirado en un segundo baño, de 20 preferencia fría, conteniendo igualmente un aldehído, pudiéndose emplear para poner en práctica el procedimiento entre otros los elementos siguientes, singularmente e en combinación:

25 a) El GP de la celulosa en la viscosa es a lo menos igual a 500.

b) La viscosidad de la viscosa es a lo menos igual a 150 poises y es de preferencia superior a 400 poises.

c) El índice gamma de la viscosa enviada en hilatura es a



lo menos igual a 45 y es de preferencia superior a 55.

d) Se añade a la viscosa un agente protector tensoactivo.

e) Se añade a la viscosa, o al primer baño, pequeñas cantidades de un modificador.

5 f) Se hila la viscosa en un primer baño que contiene menos de 40 gramos de ácido, de preferencia de 5 a 25 gramos de ácido por litro, de 10 a 100 gramos de preferencia menos de 40 gramos de sulfato de sodio por litro, y poco o nada de sulfato de cinc (menos de 1 gramo por litro).

10 g) Los filamentos extraídos del primer baño son conducidos dentro un baño intermediario de ácido diluido y frío conteniendo un aldehido.

15 h) Los filamentos provenientes del baño intermediario son estirados en el aire, pasando luego a un segundo baño de ácido diluido y frío, conteniendo un aldehido.

i) Los filamentos formados son estirados de 150 por cien de preferencia de 200 por cien a lo menos.

j) El aldehido empleado es el formaldehido.

20 2.- "Una mejora introducida en el objeto de la patente principal número 293.420 que recae sobre un nuevo procedimiento de hilatura de fibras de elevada tenacidad en húmedo".

Consta la presente memoria descriptiva de diez hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 6 de Diciembre de 1963.

P. p. de: SOCIEDAD ANONIMA DE FIBRAS ARTIFICIALES,

J. BONET DEL RIO
P. P.