



324208

P-31.208

K 4803.54

324208

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E      D E      I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de RAYONIER INCORPORATED, entidad norteamericana, establecida en 161 East 42nd Street, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA FORMAR FILAMENTOS DE RAYON DE ALTA TENACIDAD"

=====

La presente invención se refiere a filamentos de rayón, de calulosa regenerada, y tiene como objeto proporcionar filamentos perfeccionados y un procedimiento para producirlos. Los filamentos de la invención se caracterizan por su gran tenacidad, tanto acondicionados como húmedos; alto módulo en húmedo; y equilibrio favorable de otras propiedades deseables. En el procedimiento de la invención, estos filamentos son producidos por hilado con estiramiento de una viscosa que contiene modificadores mezclados, en una secuencia de baño de hilar modificada, de varias etapas, bajo condiciones cuidadosamente

5

10

324208



controladas.

En los últimos años se han desarrollado varios métodos para aumentar la tenacidad y para perfeccionar las otras propiedades de los filamentos de rayón viscosa, hasta el punto de que ahora son bastante corrientes las tenacidades acondicionadas (en seco) tan altas como de 3 a 6 g/denier. Este intervalo relativamente alto de tenacidad acondicionada se ha conseguido usando material de celulosa que tiene un grado de polimerización (GP) relativamente alto; disminuyendo, e incluso eliminando, las operaciones de envejecimiento y maduración, cuando se prepara viscosa y álcali-celulosa; añadiendo modificadores, tales como agentes tensoactivos, y retardadores a la solución de viscosa y/o al baño de hilar; e hilando con estiramiento soluciones de viscosa retardada, a velocidades relativamente bajas y altos índices gamma, en baños de hilar múltiples. Aunque tales variaciones de materiales y condiciones de tratamiento han producido perfeccionamientos sustanciales en las tenacidades acondicionadas, siempre ha sido a costa de otras propiedades deseables del filamento, tales como su alargamiento, flexibilidad y resistencia. El problema ha consistido en obtener un filamento que tenga gran tenacidad acondicionada, y que también tenga alto módulo en húmedo, buen alargamiento, alta tenacidad en húmedo y, sobre todo, que a pesar de ello sea flexible y no frágil. Ninguno de los procedimientos actuales conocidos proporciona tal combinación.

Tras extensas investigaciones, se ha descubierto una combinación crítica de variables de tratamiento, la cual proporciona filamentos que tienen una gran tenacidad acondi-



cionada excepcionalmente grande, gran módulo en húmedo, gran tenacidad en húmedo, buen alargamiento y, a pesar de ello, aún son flexibles y no frágiles. Los filamentos de la invención tienen una tenacidad acondicionada media de aproximadamente 6 g/denier, un módulo en húmedo de 1 a 2 g/denier, una tenacidad en húmedo de 3 a 5 g/denier, un alargamiento de aproximadamente 8 a 12%, y gran flexibilidad. Además, los filamentos tienen una solubilidad menos del 4,5% en peso en solución de hidróxido sódico al 6,5%. También tienen una forma sin igual en la sección transversal, evidente cuando se observa con muchos aumentos (véase figura 2). Sustancialmente, todos los filamentos individuales, tal como se hilan, son redondos y suavemente curvos, salvo por una protuberancia puntiaguda en un lado. Esta forma es ventajosa, ya que las protuberancias efectúan una gran reducción del resbalamiento de las fibras individuales, cuando se combinan para formar hebras, cordones o hilos cortados.

El procedimiento de la invención comprende preparar una solución de viscosa, a partir de xantato de celulosa que tiene un grado de polimerización relativamente alto, y que contiene una mezcla de modificadores y tiene alto índice gamma; hilas la viscosa en un baño ácido frío de hilar, que contiene tanto formaldehído como una sal de cinc, para efectuar la coagulación; mientras los filamentos están en estado de coagulación, y hasta la regeneración, someter los filamentos a la mayor parte del estiramiento total; regenerar los filamentos; y, tras la regeneración, estirar los filamentos otra parte adicional, pero pequeña, del estiramiento total.

324208



La formación de una solución de hilar adecuada, de viscosa modificada de alto GP, adecuada para su uso en el procedimiento de la invención, ha sido descrita por Mitchell, Berry y Wadman en la Patente U.S. núm. 2.942.931, expedida el 28 de Junio de 1960. Tales soluciones de hilar se forman con xantato de celulosa que tiene una longitud de cadena relativamente uniforme, con un GP de aproximadamente 450 a 800, una relación con equilibrio adecuado entre celulosa e hidróxido sódico, comprendida entre aproximadamente 4 a 9% en la viscosa, y entra aproximadamente 32 y 44% de bisulfuro de carbono, basado en la celulosa de la álcali-celulosa. En el procedimiento, la celulosa química purificada, tal como pasta blanqueada al sulfito, y pasta kraft de madera, prehidrolizada, así como fibras residuales de algodón, que tengan un GP uniforme relativamente alto, se convierten en álcali-celulosa, y son xantadas con de 32 a 44% de bisulfuro de carbono, a temperatura ambiente, de la forma usual. La viscosa es modificada con un modificador mixto que comprende de 1,0 a 3,0% de dimetilamino (DMA) y de 0,5 a 2,5% de polietilenglicol (PEG), sobre el peso de la celulosa, los cuales se pueden añadir en cualquier momento antes del hilado, pero preferiblemente se añaden durante el mezclado o la desaireación. El índice de sal (NaCl) de la solución de hilado debe estar comprendido aproximadamente entre 7 y 12 (preferiblemente entre 9 y 11), y el índice gamma aproximadamente entre 40 y 90 (preferiblemente entre 50 y 80) cuando se hila, con maduración seleccionada para alcanzar este nivel. Desde luego, el índice de sal y el gamma dependen de la cantidad de bisulfuro de carbono usado en la xantación, de la temperatura de reacción y de la magnitud de



maduración usada.

La viscosidad de la solución de hilado no es particularmente crítica, y puede estar comprendida aproximadamente entre 20 y 150 segundos de caída de bola (scb). Este es un nivel ventajoso de viscosidad, ya que la mayoría de los procedimientos de hilar filamentos de alta tenacidad requieren grandes viscosidades (de hasta aproximadamente 400 scb) para producir una fibra satisfactoria de alta tenacidad. La gran viscosidad hace difícil el control exacto del denier, e interfiere con los procedimientos de desaireación, bombeo e hilado.

En el procedimiento de la invención, la solución de hilar modificada es hilada a de 18 a 30°C (preferiblemente de 20 a 25°C), y con una velocidad de recogida de 20 a 60 m/min, en un baño de hilar del tipo coagulador, que contiene de 0,2 a 2,0% de formaldehído, 1 a 6% de sulfato de cinc, 3 a 9% de ácido sulfúrico, y 7 a 18% de sulfato sódico. El baño de hilar puede contener también de 0,01 a 0,1% de un agente tensoactivo o lubricante, tal como cloruro de laurilpiridino (clp) y similares. El desplazamiento del filamento por este baño debe limitarse al necesario para desarrollar la resistencia suficiente para estirar, con el fin de evitar cualquier regeneración innecesaria. Aunque la distancia desde la tobera de hilar hasta la salida del baño puede variar aproximadamente de 10 a 122 cm, o más, según la velocidad de hilado, composición de la viscosa, etc., generalmente bastará con menos de 64 cm. Por ejemplo, se ha descubierto que una inmersión de 31 a 38 cm es la óptima para velocidades de hilado de 25 a 30 m/min, en la recogida.

324208



5 Casi inmediatamente después de abandonar el baño de coagulación, los filamentos, en forma de grupo o mecha (todavía completamente soluble en álcali diluido) son estirados aproximadamente de 110 a 250%, o una magnitud equivalente a no menos de aproximadamente el 60% del estiramiento total que han de recibir. Para efectuar este estiramiento, se saca la mecha del baño a la distancia deseada, se hace pasar alrededor de una polea accionada, y después varias veces alrededor de dos o más poleas, accionadas a una velocidad mayor suficiente para provocar el deseado estiramiento continuo. Como se ha indicado antes, en el procedimiento de la invención el filamento recibe un estiramiento total de 10 aproximadamente 180 a 300%, del cual aproximadamente de 110 a 250%, o no menos de aproximadamente el 60%, tiene lugar antes de cualquier regeneración sustancial de dicho filamento. 15 to.

Dado que los filamentos hechos por los métodos antes descritos son elásticos y relativamente resistentes inmediatamente después de la extrusión en el baño de coagulación, es importante estirar tan rápidamente y tanto como 20 sea posible antes de la regeneración, para obtener el deseado alto módulo en húmedo. Los filamentos más resistentes y con el mayor módulo en húmedo se producen cuando el estiramiento tiene lugar dentro de 1 o 2 seg después de la iniciación de la coagulación. Por ejemplo, cuando solo se usan 25 dos rodillos de estirar, la mayor parte del estiramiento tiene lugar sobre, o a medida que la mecha abandona el primer rodillo. Después se completa el estiramiento, a medida que la mecha de filamentos pasa por el aire en contacto con cierta cantidad adherida de baño de hilar, en su camino hacia o 30 a través del baño o baños de regeneración.



Para regenerar la mecha de filamento coagulado, se lleva a través de uno o más baños calientes de regeneración, que pueden ser de ácido diluído caliente, o de vapor de agua. Aunque se pueden usar los baños de vapor de agua, se prefieren para este fin los baños de ácido diluído, a 5 de 60 a 100°C (preferiblemente a aproximadamente 80°C), que contienen aproximadamente de 0,5 a 5,0% de ácido sulfúrico (preferiblemente aproximadamente 3,0%) y una pequeña porción estabilizada de las sales arrastradas desde el anterior 10 baño de coagulación. Durante la regeneración, el filamento recibe el resto del estiramiento total, resto que asciende a no más de aproximadamente el 40% de la magnitud total de estiramiento de los filamentos. La combinación de 15 modificador mixto PEG-DMA en la viscosa, y cinc y formaldehído en el baño de coagular, usando las condiciones de hilado indicadas, permiten obtener una coagulación del filamento, antes de la regeneración, lo suficientemente rápida para permitir el gran estiramiento y las velocidades de hilado relativamente altas que se han indicado, que son 20 mayores que lo normal en la producción de fibras de alto módulo en húmedo. Se ha descubierto que la velocidad de recogida de hasta 50 a 60 m/min es perfectamente factible, usando el procedimiento de la presente invención, sin pérdida sustancial de las propiedades convenientes del filamento. 25

Tras la regeneración, los filamentos son desulfurados y tratados como rayón de filamentos continuo, o, como alternativa, son cortados en fibra cortada y tratados por métodos corrientes en el ramo, como se desee. Generalmente 30 es también beneficiosa la relajación del filamento tras la

324208



regeneración. Esto se puede realizar como operación independiente, o, para mayor ventaja, junto con desulfuración; además, dado que la fibra regenerada de la invención es relativamente insoluble en cáusticos, se puede usar una solución acuosa caliente de hidróxido sódico al 1%, para ayudar a dicha relajación.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención con más detalle.

EJEMPLO 1

Se preparó una solución de hilar de viscosa modificada, según la invención, de la siguiente forma: una pasta kraft de madera prehidrolizada, de pino del sur, blanqueada, de gran calidad, se maceró en solución cáustica concentrada fría, se comprimió y se trituró de la forma usual, proporcionando una álcali-celulosa uniforme, de gran GP, que contenía 35% de celulosa y 15% de hidróxido sódico. Después fué xantada la álcali-celulosa con 38% de bisulfuro de carbono, basado en la celulosa, durante 100 min a 29°C, y se convirtió en solución de viscosa que contenía 4,8% de celulosa y 5,8% de hidróxido sódico. Se añadió 2,4% de DMA y 1,7% de PEG, basado en la celulosa, y la viscosa modificada se mezcló durante 2 horas a 10°C, hasta que se obtuvo el índice de sal y el índice gamma deseados para el hilado. Luego se obtuvieron mechas compuestas por filamentos que tenían un denier medio igual a 1,5, por hilado de la anterior solución a través de una hilera que tenía 1100 agujeros, de 0,051 mm de diámetro cada uno de ellos, bajo las condiciones siguientes:

Muestra A.- Una muestra de la solución de hilar de viscosa, que tenía un índice de sal igual a 10 y un índice



gamma igual a 56, obtenida por maduración de dicha viscosa durante 16 horas a 10°C, se calentó a 21°C y se hiló en un baño de hilar coagulador; que contenía 7% de ácido sulfúrico, 18% de sulfato sódico, 3% de sulfato de cinc, 0,8% de formaldehído, 75 ppm de clp y 0,25% de DMA. La mecha se retiró del baño después de una inmersión de 31 cm, se enrolló tres veces alrededor de una polea, para evitar el resbalamiento, y luego alrededor de una segunda polea, accionada a una velocidad suficiente para proporcionar un estiramiento igual al 225%. Luego se pasó a través de un baño de hilar regenerador, a de 80 a 100°C, que contenía aproximadamente 3% de ácido sulfúrico, y pequeñas cantidades de sulfato sódico y formaldehído, arrastradas desde el baño de coagulación, y se estiró otro 45% más (20% del total), se desulfuró, se lavó, se cortó, se acabó y se secó, de la forma usual. El resultado fué una fibra típica, de alto módulo en húmedo, de la presente invención, cuyas propiedades se relacionan en A, en la siguiente Tabla 1.

Muestra B de control.— Una segunda muestra de la solución de hilar usada en la Muestra A se hiló exactamente de la misma forma, con el mismo índice de sal y en el mismo equipo, en un baño de coagulación, a 21°C, que tenía la siguiente composición: 6,5% de ácido sulfúrico, 10% de sulfato sódico, nada de sulfato de cinc, 1,0% de formaldehído, 75 ppm de clp y 0,25% de DMA. Después se coaguló el filamento resultante, se regeneró y se acabó, exactamente de la misma forma que la Muestra A.

Las propiedades del mismo se indican en B, en la siguiente Tabla 1.

Muestra C de control.— Una tercera porción de la

324208

15



misma solución de viscosa usada en las Muestras 1 y 2 se hiló en el siguiente baño de coagulación, bajo las condiciones que se indican:

5 La temperatura del baño de coagulación se elevó a 30°C, y su composición fué 7% de ácido sulfúrico, 3,5% de sulfato de cinc, nada de formaldehído, 10% de sulfato sódico, 75 ppm de cpl, y 0,5% de DMA. El baño de regeneración fué exactamente el mismo que antes, pero la longitud de inmersión en el baño de coagulación se aumentó a 38 cm, 10 mientras que la velocidad de recogida siguió siendo de 25 m/min. El máximo estiramiento total posible fué solo de 150%. Las propiedades de la fibra resultante se indican en C, en la siguiente Tabla 1.

15 Muestra D de control.- Una cuarta porción de la solución de viscosa usada en las muestras precedentes se maduró hasta un índice de sal igual a 8,0, y un índice gamma igual a 40, y luego se hiló para formar fibra, igual que antes, bajo las siguientes condiciones:

20 La temperatura del baño de coagulación se elevó a 60°C, y su composición se cambió a 7% de ácido sulfúrico, 18% de sulfato sódico, 6,0% de sulfato de cinc, nada de formaldehído, 75 ppm de pcl y 0,5% de DMA. El trayecto por el baño se aumentó a 102 cm, mientras que la velocidad se mantuvo a 25 m/min, pero el máximo estiramiento posible sólo 25 fué del 100%. La regeneración y otros tratamientos fueron iguales que en las muestras anteriores. Las propiedades de la fibra resultante se indican en D, en la siguiente Tabla 1.

30 Muestra E.- Se repitió la muestra A en todos los detalles, salvo en que el desplazamiento por el baño se

324208

751



aumentó a 51 cm, y la velocidad de recogida a 40 m/min.

Las propiedades de la fibra resultante se indican en E, en la siguiente Tabla 1.

TABLA I

5	Propiedad	Muestra				
		A	B	C	D	E
	Tenacidad acondicionada, g/denier	6.5	4.8	4.6	4.8	6.0
	Alargamiento acondicionado, %	10.2	6.5	12.3	22.5	9.5
	Tenacidad en húmedo, g/denier	4.8	3.2	3.2	3.4	4.6
	Alargamiento en húmedo, %	10.8	6.5	17.1	28.0	10.4
10	Módulo en húmedo (a extensión del 5%), g/denier	1.5	2.2	0.65	0.17	1.6
	Retención de agua, %	66	62	70	76	66
	Solubilidad en NaOH al 6,5%, a 20°C	4.5	8.0	16.0	36.0	4.4

15 En los resultados de la Tabla 1 se han de observar especialmente las superiores propiedades físicas de las --dos muestras A y E, hechas bajo las condiciones del presente procedimiento, en comparación con las muestras de control B, C y D.

20 Aunque el módulo en húmedo de la muestra B (hecha sin sulfato de cinc en el baño de coagulación) es alto, el bajo alargamiento o extensibilidad de la fibra indica fragilidad, y es demasiado bajo para dar buena aptitud para tratamiento, en los procedimientos textiles.

324208



La muestra C (hecha sin formaldehído) tiene un módulo en húmedo mediocre, y mucha mayor solubilidad en NaOH, mientras que la muestra D (hecha con viscosa madurada, con relativamente bajos índice de sal e índice gamma) tiene alto módulo y alta solubilidad en NaOH. Ambas fibras estarían sujetas a daños bajo condiciones alcalinas de tratamiento textil, tales como limpieza alcalina o mercerización. Las tres fibras de control tienen tenacidades acondicionadas y en húmedo mucho menores que las de las fibras de la invención.

#### EJEMPLO 2

Se usó una pasta de gran calidad, de gran GP, con longitud uniforme de cadena, para preparar álcali-celulosa que contenía 35% de celulosa y 15% de NaOH. La álcali-celulosa fué xantada con 38% de CS<sub>2</sub> (basado en la celulosa) durante 100 min, a de 28 a 30°C.

Se preparó a partir de este xantato una viscosa que tenía una composición de 5,5% de celulosa y 6,0% de NaOH, a la cual se añadió 2,4% de dimetilamina y 1,7% de Carbowax 1540, sobre el peso de la celulosa. Se mezcló durante 2 horas a 10°C, se filtró, se desaireó, y se mantuvo a 10°C (para retrasar la maduración) durante 16 horas. Tenía un índice de sal igual a 11 y una viscosidad de 42 scb.

Se hiló la viscosa a 21°C, a través de una hilera con 3000 agujeros de 0,076 mm de diámetro, en un baño de hilar que contenía 6,25% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10% de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,85% de HCOH, 2,2% de ZnSO<sub>4</sub>, 75 ppm de clp, 0,25% de DMA, y se mantuvo a una temperatura de 20 a 22°C.



La mecha de filamentos se separó del baño a 51 cm de la hilera, se enrolló tres veces alrededor de la primera polea (para evitar el resbalamiento), después sobre una segunda polea accionada a mayor velocidad que la primera polea, se estiró un 218% entre la primera y segunda polea, se pasó luego a través de un baño de regeneración que contenía aproximadamente 3,5% de  $H_2SO_4$  y cantidades en equilibrio de  $Na_2SO_4$  y HCHO, arrastradas desde el primer baño, y se mantuvo a de 85 a 97°C. La mecha fué estirada aproximadamente un 175% durante la coagulación, y aproximadamente un 43% durante la regeneración.

Se produjo una fibra de 2,5 denier, con tenacidad igual a 6,0 g/denier, acondicionada; 4,5 g/denier en húmedo; módulo en húmedo igual a 1,8 g/denier, a un alargamiento del 5%; y solubilidad igual al 3,5% en NaOH al 6,5%, a 20°C. EL GP fué igual a 650.

### EJEMPLO 3

Una viscosa preparada como en el Ejemplo 2 se hiló a través de una hilera con 1100 agujeros de 0,064 mm de diámetro, en un baño de la misma composición que el usado en el Ejemplo 2.

La temperatura del baño de coagulación se varió de 15 a 50°C, mientras que las condiciones del baño de regeneración se mantuvieron constantes.

Por la tabla siguiente puede verse fácilmente que las mejores propiedades de la fibra se obtuvieron entre 20 y 25°C, y que se correlacionan con la aptitud del hilo coagulado para el estiramiento. A medida que se aumentó la temperatura del baño por encima de 30°C, disminuyó el estiramiento

324208



total, y se deterioraron progresivamente las propiedades de la fibra, incluyendo la tenacidad acondicionada y en húmedo, y el módulo en húmedo.

	Tem. del baño °C	Estiramiento total, %	Tenacidad acondicionada, g/denier	Tenacidad en húmedo, g/denier	Módulo en húmedo, g/denier
5	15	-	No se puede hilar		-
	17	-	Se hiló mal, irregularmente		-
	18	180	5,0	4,0	1,8
	20	210	6,5	4,8	2,0
10	22	225	6,8	5,2	2,2
	25	210	6,2	4,5	1,8
	30	190	5,7	4,0	1,5
	40	162	5,0	3,7	0,8
	50	150	4,5	3,4	0,5

15 EJEMPLO 4

Se preparó una viscosa como en el Ejemplo 1, se bombeó a través de una hilera de 1100 agujeros de 0,0051 mm de diámetro cada uno, en un baño que contenía 6,25% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 9,5% de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2,5% de ZnSO<sub>4</sub>, 0,9% de HCHO, 75 ppm de clp, 0,25% de DMA, a temperatura de 21°C.

20 La mecha de filamentos se retiró del baño a 31 cm de la hilera, se enrolló en la primera polea (para evitar el resbalamiento), luego en una segunda polea que se movía a mayor velocidad que la primera polea, se estiró un 220% entre la  
25 primera y segunda polea y se hizo pasar por un baño de regeneración, como en el Ejemplo 1.

324208

15



La fibra acabada tenía una tenacidad media de 6,5 g/denier, acondicionada; 5,2 g/denier en húmedo; un módulo en húmedo igual a 2,5; y gran resistencia de nudo y de bucle. Algunos filamentos individuales tenían tenacidades tan grandes como 8 g/denier.

#### EJEMPLO 5

Se usaron las condiciones del Ejemplo 4, salvo en que se aplicó agua caliente (90°C) a la mecha en la primera polea, para empezar a regenerar la celulosa, cuando en el procedimiento de la invención solo tiene lugar la coagulación, se recogió una muestra, luego se siguió aplicando el agua caliente a lo largo de la mecha, en etapas progresivas de 15 cm, hasta el baño de regeneración. Se recogieron y ensayaron varias muestras representativas de cada estado.

En contraste con las excelentes propiedades de la fibra obtenida en el Ejemplo 4, cuando se aplicó agua caliente en la polea nº 1 (la más cercana al punto en que la mecha sale del baño de coagulación) se redujo el estiramiento permisible al 165%, lo que tuvo como resultado una pérdida de tenacidad en la fibra, de aproximadamente 2 g/denier. Se obtuvo un módulo de húmedo menor de 1 g/denier. A medida que se separó más el agua caliente respecto a la primera polea, y se acercó más al rodillo de estiramiento final, las propiedades físicas mejoraron proporcionalmente, alcanzándose unas propiedades completamente aceptables, de aproximadamente 6 g/denier, tan solo detrás del punto en el que la mecha se había estirado un 180%, es decir, el 80% del máximo estiramiento que se puede conseguir (220%) bajo estas condi-

3' 324208 10



ciones.

5 Este ejemplo demuestra que la regeneración de la celulosa no se debe iniciar en magnitud significativa, o nada en absoluto, antes del estiramiento de la mecha en magnitud al menos igual al 60% del estiramiento total permisible, para obtener las fibras superiores de la invención.

#### EJEMPLO 6

10 Se hizo una viscosa como en el Ejemplo 1, salvo en que se usó 34% de CS<sub>2</sub>. El índice de NaCl en el hilado fué igual a 8,0, y la viscosidad fué igual a 35 scb. Se hiló bajo las mismas condiciones usadas en el Ejemplo 4, salvo en que el máximo estiramiento permisible fué del 190%.

15 La fibra acabada tenía tenacidades medias de 5,6 g/denier, acondicionada, y de 4,2 g/denier, en húmedo, y un módulo en húmedo de 1,4 g/denier para un alargamiento del 5%.

#### EJEMPLO 7

20 Se usó una pasta de gran calidad, de gran GP, con longitud uniforme de cadena, para preparar álcali-celulosa que contenía 35% de celulosa y 15% de NaOH, y se envejeció a un GP de aproximadamente 650. Se xantó con 37% de CS<sub>2</sub> (basado en la celulosa) durante 100 min a de 29 a 30°C.

25 A partir de este xantato se preparó una viscosa que tenía una composición de 5,5% de celulosa, y 6,0% de NaOH, a la que se añadió 2,4% de dimetilamina y 1,7% de polietilenglicol de peso molecular igual a 1500 (basados en el peso de la celulosa). Se mezcló durante 2 horas a 10°C, se filtró, se desaireó, y se dividió en dos partes.



5 A. Una parte se hizo pasar por un serpentín, para equilibrarla a aproximadamente 22°C, y se hiló inmediatamente, en un baño de coagulación que contenía 6,4% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 9,8% de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2,3% de ZnSO<sub>4</sub>, 0,9% de HCHO, 75 ppm de cloruro de laurilpiridinio, 0,25% de dimetilamina, y se mantuvo a una temperatura de 26°C.

10 La mecha, hilada a 25 m/min, se retiró del baño de coagulación a 38 cm de la hilera, se enrolló tres veces en la primera polea, y luego alrededor de una segunda polea accionada a mayor velocidad (para estirar la mecha un 220%), y se hizo pasar a través de un baño de regeneración que contenía aproximadamente 3% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y ciertas cantidades arrastradas de sales y formaldehído, y se mantuvo a de 80 a 100°C. Antes de la regeneración tuvo lugar un estiramiento de aproximadamente el 70% de la magnitud total.

15 Se realizaron los métodos usuales de cortado, desulfuración, lavado, acabado y secado. Las propiedades físicas de las fibras obtenidas se indican en A, a continuación.

20 B. La segunda parte de la viscosa antes descrita se mantuvo a 10°C durante la noche (16 horas), se equilibró a la temperatura de hilado, y luego se hiló bajo las mismas condiciones antes descritas. El estiramiento aplicado a la mecha fué de un 213%.

Resultados:

	<u>A</u>	<u>B</u>
25 Viscosa		
NaCl	11,4	11,2
Viscosidad, caída de bola (seg)	42	38
Azufre de xantato, %	1,23	1,06
Propiedades de la fibra		
Denier	1,4	1,4

324208



Resultados:

	<u>A</u>	<u>B</u>
Acondicionadas:		
Tenacidad, g/denier	7,0	6,8
Alargamiento, %	9,5	9,3
5 En húmedo:		
Tenacidad, g/denier	5,0	5,0
Alargamiento, %	11,3	11,1
Módulo a alargamiento del 5%, g/denier	1,7	1,7

10 Estos resultados muestran que la viscosa que contiene modificadores de amina y PEG es muy estable bajo las condiciones usadas, y se puede hilar tras una "maduración" mínima, o tras "maduración" prolongada a baja temperatura. En ambos casos se obtuvieron excelentes propiedades físicas de la fibra.

15 EJEMPLO 8

20 Se preparó una viscosa usando condiciones idénticas a las del Ejemplo 7, salvo en que no se añadió nada de dimetilamina ni polietilenglicol (modificadores). Se dividió en dos partes, A y B, y se hilaron como en el Ejemplo anterior.

La mecha producida con la viscosa sin madurar (A) solo se pudo estirar un 170%, y la viscosa (B) madurada durante la noche produjo una mecha que solo se pudo estirar un 150%.

324208



## Resultados:

	<u>A</u>	<u>B</u>
Viscosa		
	11,6	11,3
	41	46
5	1,20	0,94
Propiedades de la fibra		
	1,4	1,4
Acondicionadas:		
	5,0	4,3
10	9,3	9,3
En húmedo:		
	3,8	3,4
	9,8	8,8
	1,2	1,0

15                    Estos resultados, comparados con los del Ejemplo 7, muestran que cuando en la viscosa se prescinde de los modificadores de la viscosa, dimetilamina y polietilén glicol, tiene lugar una gran reducción de las propiedades físicas. Esto se observa en las tenacidades acondicionadas y en húmedo, y

20                    en los módulos en húmedo, de las fibras producidas.

                     Además, las propiedades de las fibras del Ejemplo 8, producidas con viscosa madurada sin modificar, muestran mayor grado de reducción, como resultado de la maduración, comparadas con las de la fibra producida con la viscosa madurada y

25                    modificada del Ejemplo 7. En el último caso, las propiedades de la fibra producida con viscosa sin madurar y madurada, fueron casi idénticas.

324208

15



En los dibujos adjuntos, la figura 1 es un diagrama rectilíneo, basado en las proporciones de formaldehído y sulfato de cinc, que en la zona rayada ilustra las proporciones preferidas y más ventajosas de estos agentes; la figura 2  
5 es una reproducción exacta de un grupo de filamentos de rayón producidos en el procedimiento del Ejemplo 1, Muestra A. Los filamentos se moldearon en cera, se cortaron transversalmente, y se sometieron a tinción diferencial, para fotografíarlos bajo 2200 aumentos; y la figura 3 es un diagrama de  
10 flujo que ilustra un procedimiento típico según la invención.

Tal como aquí se usa, "tenacidad acondicionada" es la tenacidad medida después de haber mantenido los filamentos durante 24 horas a una temperatura de 24°C, a una humedad relativa del 50%.

15 "Tenacidad en húmedo" es la tenacidad de los filamentos, medida estando totalmente sumergidos en agua a una temperatura de 20°C.

"Módulo en húmedo" es la resistencia en húmedo de los filamentos, en g/denier, medida a un alargamiento del  
20 5%.

El "índice gamma" es la cantidad de grupos xantato sustituidos en la celulosa, multiplicado por 100.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 20 de Julio de 1965, bajo el  
25 número 473.321, se acoge a los beneficios del Art. 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.



N O T A

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

5                   1.- Un procedimiento perfeccionado para formar filamentos de rayón de alta tenacidad, a partir de viscosa formada con celulosa de grado de polimerización comprendido entre 450 y 800, modificada por adición de productos que retrasan la regeneración, y que comprenden dimetilamina y  
10                   polietilenglicol, y extruída en un baño de hilado y coagulación, que comprende de 3 a 9% de ácido sulfúrico, y de 7 a 18% de sulfato sódico; procedimiento que comprende mantener el baño de hilado a una temperatura de 18 a 30°C, y proporcionar en el baño de hilado formaldehído y sulfato de  
15                   cinc, en las proporciones que se indican en el área rayada de la figura 1.

20                   2.- Procedimiento perfeccionado para producir filamentos de rayón que tienen una tenacidad acondicionada de aproximadamente 6 g/denier, un módulo en húmedo igual a 162 g/denier, una tenacidad en húmedo de 3 a 5 g/denier, un alargamiento de 8 a 12%, y gran flexibilidad, el cual comprende preparar una solución de viscosa a partir de un xantato de celulosa que tiene un grado de polimerización de al menos

324208

15 MAR



450, y que contiene una mezcla de modificadores; hilar la viscosa en un baño ácido de hilado, a temperatura de 18 a 30°C, que contiene formaldehído y una sal de cinc, y coagular los filamentos, mientras los filamentos están en estado de coagulación; y, antes de la regeneración, estirar los filamentos en magnitud equivalente a la mayor parte del estiramiento total, y, tras la regeneración, estirar los filamentos en magnitud equivalente a una parte secundaria del estiramiento total.

10 3.- Procedimiento perfeccionado para producir filamentos de rayón, de gran tenacidad, que comprende formar una viscosa, a partir de celulosa que tiene un grado de polimerización de 450 a 800, teniendo la viscosa un índice gamma de 40 a 90, un índice de sal de 7,5 a 12, y conteniendo un  
15 modificador que retrase sustancialmente la regeneración; extruir la viscosa en un baño de coagulación, a temperatura de 18 a 30°C, que contiene de 3 a 9% de  $H_2SO_4$ , de 7 a 18% de  $Na_2SO_4$ , de 0,2 a aproximadamente 2% de formaldehído, y de 1 a 6% de sulfato de cinc; hacer pasar los filamentos  
20 por el baño de hilado y coagulación; y, antes de la regeneración, estirar los filamentos coagulados, de 110 a 250%; y, mientras experimentan la regeneración total, en contacto con un líquido regenerador a temperatura de 60 a 100°C, continuar el estiramiento de los filamentos, en magnitud equivalente a al menos un 30% adicional, pero no tanto que se  
25 dañe el filamento.

4.- Un procedimiento perfeccionado para formar filamentos de rayón de alta tenacidad.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los  
30

324208

15 MAR



fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintitrés hojas escritas a máquina por una sólo cara.

Madrid, 15 MAR 1900

P.A.

Alberto C. [illegible]  
[illegible]

MES. MCM

324208



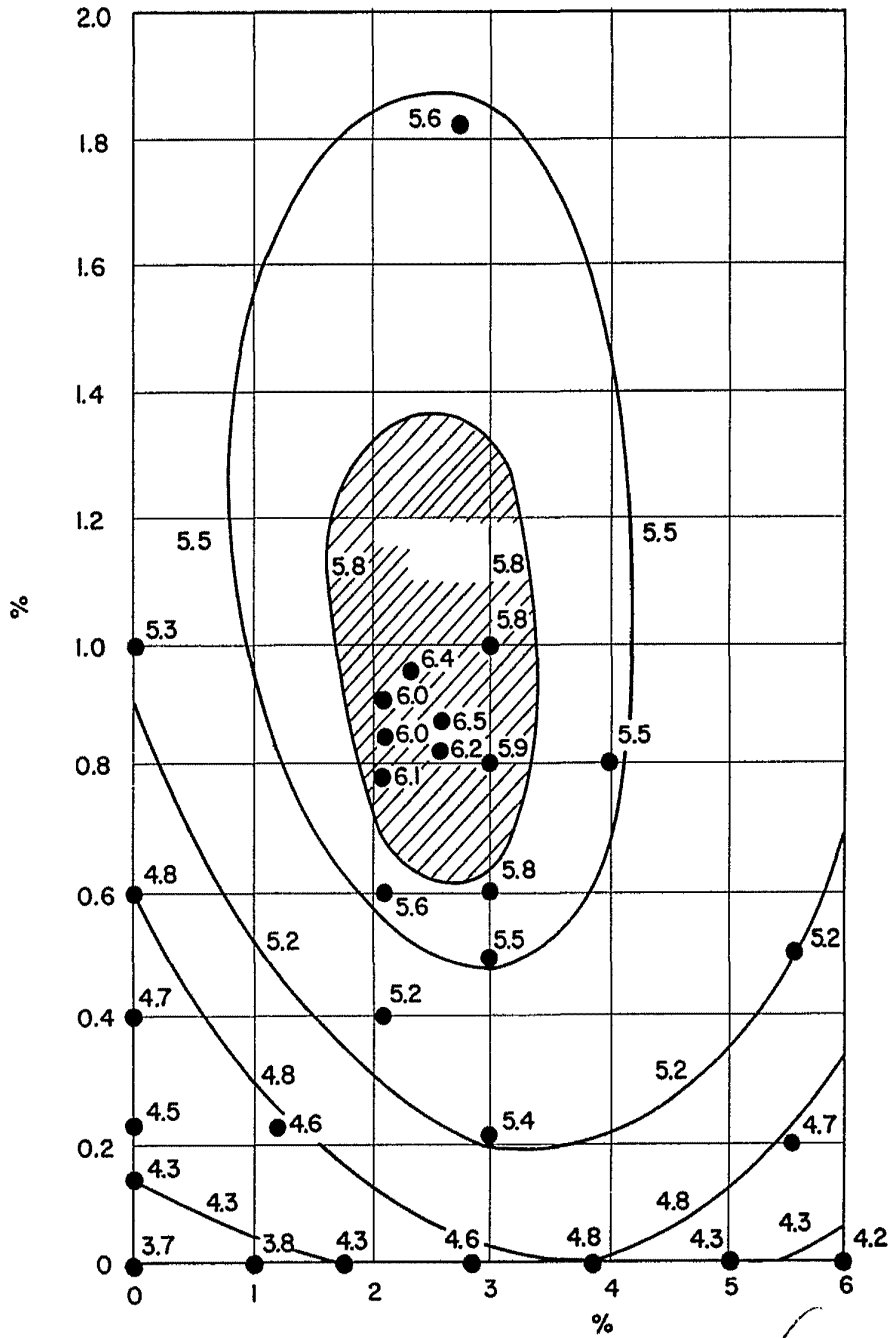
Equivalencia de leyendas para  
la figura 3

- A - Viscosa (GP de 450 a 800) que contiene  
DMA y PEG
- B - Baño de coagulación, 18° a 30°C, que contiene  
cinz y formaldehído
- C - Estiramiento de 110 a 250% (Al menos el 60%  
del estiramiento total)
- D - Baño de regeneración, 60° a 100°, con vapor de  
agua o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 a 6%).  
Estiramiento: 40% adicional (Máximo) sobre el total
- E - Tratamiento posterior



324208

FIG. I



*Handwritten signature or initials.*

SPAIN

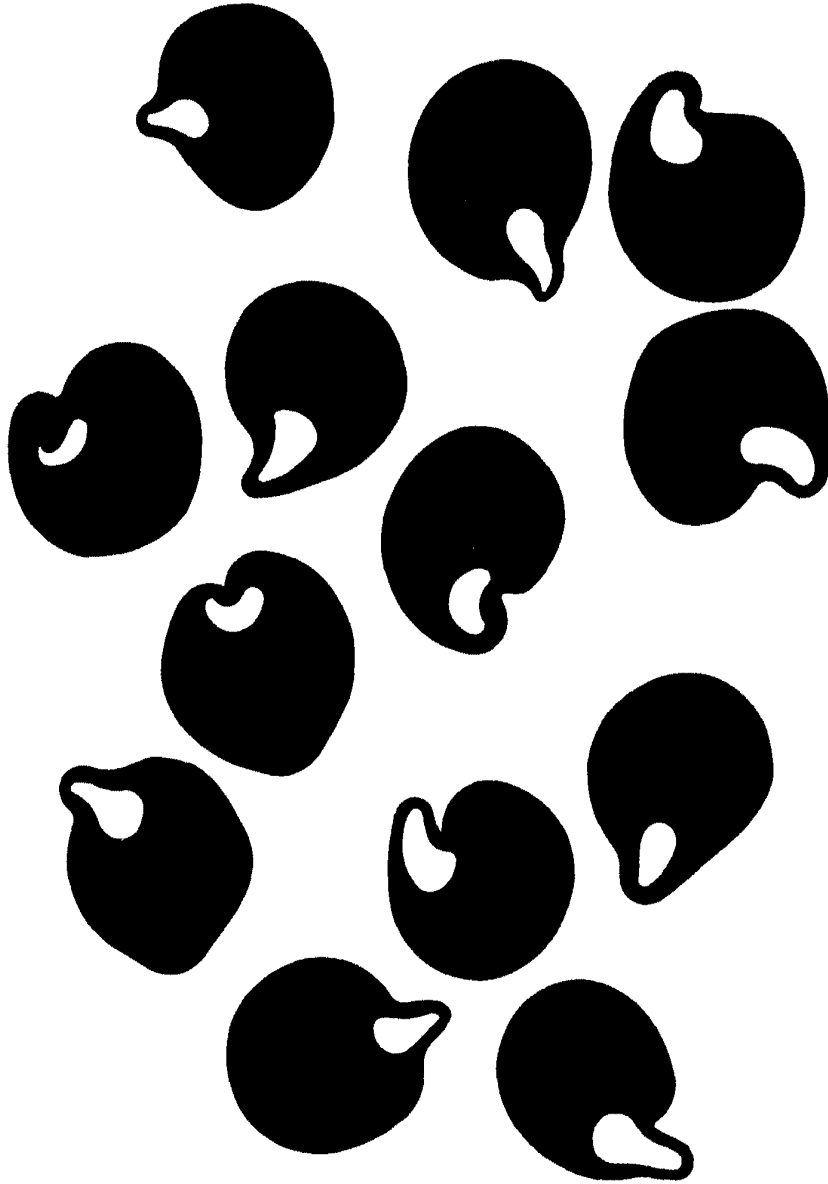
MINIST. AGRICULT. Y FISCAL. IND.

ESCALA A 1/100



324238

FIG. 2



*H. A. 26*

