

IV.

C. LSB 130

(AKU 1084)

341272

17



PATENTE DE INVENCION

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 para la fabricación de hilos artificiales de celulosa regenerada".

-----:OO:-----

Memoria descriptiva.

La presente invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de hilos artificiales de celulosa regenerada.

En general, ya son conocidos los procedimientos para la fabricación de hilos artificiales de celulosa regenerada que incluyen la ex-



trusión de una viscosa, que contiene uno ó más compuestos que dan lugar a la obtención de filamentos de estructura pelicular, en un baño acuoso que contiene ácido sulfúrico y sales, así como el estirado de los hilos de este modo obtenidos.

5 Los hilos así fabricados tienen una elevada tenacidad y presentan la conocida estructura pelicular sobre la mayor parte de su sección transversal. Debido a dicha estructura pelicular, los hilos sólo presentan un bajo grado de hinchazón en el agua.

Ahora se ha encontrado un procedimiento mediante el cual se  
10 obtienen hilos que presentan una alta tenacidad uniforme a lo largo de su longitud y, además, tienen una elevada resistencia a la fatiga y presentan un bajo grado de hinchazón en el agua. Por otra parte, los hilos pueden tener un bajo alargamiento y un elevado módulo de elasticidad. En los neumáticos reforzados con cables elaborados con hilos  
15 obtenidos según la presente invención, normalmente dichos cables sólo presentan un pequeño crecimiento durante su uso. Mediante el procedimiento de la presente invención la hilatura no presenta dificultades, por ejemplo, durante la hilatura la viscosa no forma coagulos sobre la superficie de la hilera.

20 De acuerdo con la presente invención el procedimiento indicado se caracteriza en que una viscosa que tiene :

- a) un contenido de celulosa comprendido entre 4,1 a 6,0 % en peso;
- b) un número gama comprendido entre 45 a 55;
- c) una viscosidad (método de caída de bola) comprendida entre 100 a  
25 200 segundos;
- d) una relación entre el contenido total de álcali y el contenido de celulosa comprendida entre 0,60 y 0,75;
- e) y un grado promedio de polimerización de la celulosa comprendido entre 500 a 800;
- 30 f) se expulsa en un baño de hilatura, que tiene una temperatura de

341272<sup>17</sup>



20° a 60 °C, a una velocidad que es de una y media a tres veces la velocidad a la que los hilos recién hilados son extraídos de la hilera;

g) dicho baño de hilatura contiene de 7 a 13 % en peso de sulfato de sodio, de 3 a 10 % en peso de sulfato de zinc y de 1 a 6 % en peso de sulfato de magnesio;

h) y, además, el contenido de ácido sulfúrico de dicho baño de hilatura es de 0,72 a 0,95 veces el contenido total de álcali de la viscosa.

Si una ó más de estas condiciones no se cumplen, los hilos obtenidos tienen una calidad menos favorable y/ó su hilatura transcurre menos satisfactoriamente.

Tal como ya se ha mencionado, la viscosa debe contener, de acuerdo con la invención, uno ó más compuestos que den lugar a hilos de estructura pelicular. En gracia a la brevedad, tales compuestos se referirán de ahora en adelante como modificadores.

De acuerdo con la invención el modificador puede estar también presente en el baño.

Son conocidos una serie de modificadores que pueden usarse ventajosamente en el procedimiento de la invención. Ejemplos de modificadores conocidos son las aminas, compuestos de amonio cuaternarios, carbaminatos, éteres de fórmula  $RO(CH_2CH_2O)_nR'$ , en la que R es un grupo alquilo ó arilo, y R' es hidrógeno, un grupo alquilo ó un grupo arilo, y preferiblemente óxidos de polietileno.

Ejemplos de aminas son la ciclohexilamina, la quinolina, la etilendiamina, la hexameten-diamina, la dipropilen diamina, la dodecilamina y la dibutilaminopropilamina.

Ejemplos de compuestos de amonio cuaternario son el hidróxido de benciltrimetilamonio, el hidróxido de tetraetilamonio, el bromuro de tetraetilamonio, el yoduro de tetraetilamonio y el hidróxido de dibutilpropilamonio.



Ejemplos de carbaminatos son el Na-ciclohexil-ditiocarbaminato, el Na-fenilditiocarbaminato y el Na-ciclohexilmonotiocarbaminato.

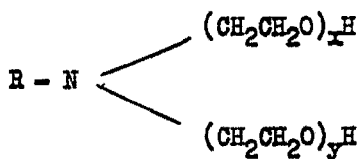
Ejemplos de éteres de fórmula  $RO(CH_2CH_2O)_nR'$ , son el fenoxietanol, el etoximetanol, el metoximetanol y el butoxietoxietanol.

5 Los óxidos de polietileno apropiados son sólo aquellos que tienen un peso molecular comprendido entre 1500 y 6000, y preferiblemente de 3000.

10 Como ya se ha dicho antes, una vez los hilos abandonan el baño de hilar, se someten a un estiraje. Este puede llevarse a cabo en el aire. No obstante, es preferible efectuar el estirado en un baño acuoso caliente que contenga ácido sulfúrico diluido ó en un baño de hilatura diluido.

15 Según la presente invención se obtienen hilos de elevada calidad, si la viscosa contiene un 4,8 % en peso de celulosa que tenga un grado de polimerización promedio de 700 y un 3,1 % en peso de álcali total, si tiene una viscosidad de 140 segundos (medida por el método de caída de bola) y si es, a un número gama de 49, expulsada en un baño de hilar de 20 a 60 °C de temperatura, que contenga un 2,5 % de ácido sulfúrico, 9 % en peso de sulfato sódico, 5 % en peso de sulfato de zinc, 20 y un 4 % en peso de sulfato de magnesio.

25 Para obtener un proceso de hilatura uniforme, se recomienda hilar la viscosa en presencia de un compuesto que contrarreste la aparición de fallos de hilatura (un coadyuvante de hilatura). Usualmente dichos coadyuvantes son compuestos catión-activo, por ejemplo el cloruro de laurilpiridina, el cloruro de estearilpiridina, el yoduro de dodecil-trietilamonio, y especialmente compuestos de fórmula :





en la que R es una cadena alifática con 8 a 24 átomos de carbono y  $x + y = 5$  a 25 (nunca x ni y = 0).

Los coadyuvantes puedan estar presentes en la viscosa y/ó en el baño de hilatura.

5 En el procedimiento de acuerdo con la invención se hace uso, por ejemplo, de una viscosa que contiene óxido de polietileno (modificador) y un coadyuvante de hilatura de fórmula igual a la arriba mencionada, siendo dicho coadyuvante de hilatura un derivado de ácidos grasos obtenidos a partir del aceite de soja, aceite de coco ó sebo, y en  
10 la que  $x + y$  es 12.

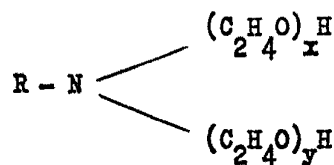
A continuación se dan unos ejemplos que en modo alguno deben considerarse como limitativos de la invención.

EJEMPLO 1

\*\*\*\*\*

15 Un álcalicelulosa sin madurar preparado a partir de una celulosa de conífera fue xantada, durante 90 minutos a 38 °C, con sulfuro de carbono en una cantidad de un 36,3 % en peso basado en el contenido de celulosa del álcalicelulosa. El xantato de celulosa obtenido se disolvió, con agitación, en una solución acuosa de hidróxido sódico durante  
20 135 minutos a 15 °C, de forma que se obtuvo una viscosa con un contenido de un 4,8 % en peso de celulosa y un contenido total de álcali (calculado como hidróxido sódico) de un 3,1 % en peso. Durante la disolución se añadió óxido de polietileno (modificador) de peso molecular igual a 3000 y un compuesto (coadyuvante de hilatura) de fórmula :

25



en la que R es un derivado de ácidos grasos obtenido a partir de aceite de coco y  $x + y = 12$ , de manera que ambos compuestos estaban presen-  
30

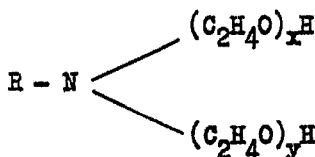
341272



tes en la viscosa en una cantidad de 1,5 % en peso respecto al contenido de celulosa de la viscosa.

La viscosa, que tenía una viscosidad de 140 segundos (según el método de caída de la bola), se filtró, se desaireó y luego, sin haber sido madurada, se expulsó, a un número gama de 49 y una madurez de 15 ml (Rottenroth), a través de una hilera provista de 1000 orificios de 50 micrones de diámetro cada uno (8 gramos por minuto). Durante la hilatura el grado promedio de polimerización de la celulosa en la viscosa fue de 700. La velocidad de extrusión de la celulosa fue de 60 m/min. El baño de hilar, que tenía una temperatura de 53 °C, contenía un 2,5 % en peso de ácido sulfúrico, 9 % en peso de sulfato de sodio, 5 % en peso de sulfato de zinc, 4 % en peso de sulfato de magnesio, 0,004 % en peso de cloruro de laurilpiridina y 0,075 % en peso de un compuesto de fórmula general :

15



20

el cual también estaba presente en la viscosa. El proceso de hilar se desarrolló sin dificultades.

Los hilos recién hilados que emergían de la hilera se guiaron a través de un tubo sumergido en el baño de hilatura.

25

El tubo estaba constituido de dos secciones cilíndricas, una sección (cerca de la hilera) tenía un diámetro interno de 16 mm. y la segunda tenía un diámetro interno de 20 mm.

El hilo se arrastró desde la hilera, mediante una polea rotativa, a una velocidad de 20 m/min.

30

Después de esta polea el hilo se hizo pasar a través de un baño a 95°-99 °C, que contenía baño de hilatura muy diluido. En este baño el hilo se estiró un 95 % mediante una segunda polea, cuya velocidad



periférica era de 39 m/min. Después de la segunda polea el hilo se pasó, mediante una tercera polea, a través de un baño a 95-99 °C, que contenía un 2,5 % de ácido sulfúrico y muy pequeñas cantidades de los otros componentes del baño. La velocidad periférica de la tercera polea era algo inferior a la de la segunda polea, de manera que se permitió se relajara el hilo. Subsiguientemente, y de forma continua, el hilo se lavó para dejarlo libre de ácido y luego se secó.

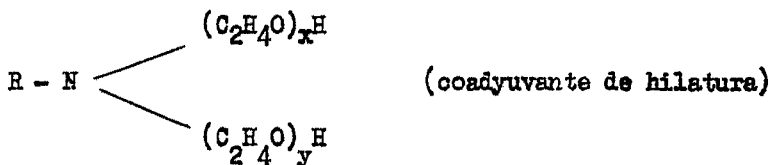
El hilo, cuyo título era de 1850 dtex, tenía una elevada tenacidad y una alta resistencia a la fatiga.

10

**EJEMPLO 2**  
\*\*\*\*\*

El procedimiento fue análogo al descrito en el ejemplo 1.

No obstante, la viscosa contenía un 2 % en peso (basado en el contenido de celulosa de la viscosa) de quinolina (modificador), y un 1 % en peso (basado en el contenido de celulosa de la viscosa) de un compuesto de fórmula :



20

en la que R es un derivado de ácidos grasos obtenidos a partir del aceite de coco, y  $x + y = 12$ .

El hilo tenía una elevada tenacidad y una alta resistencia a la fatiga.

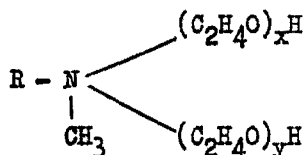
25

**EJEMPLO 3**  
\*\*\*\*\*

El procedimiento fué análogo al descrito en el ejemplo 1.

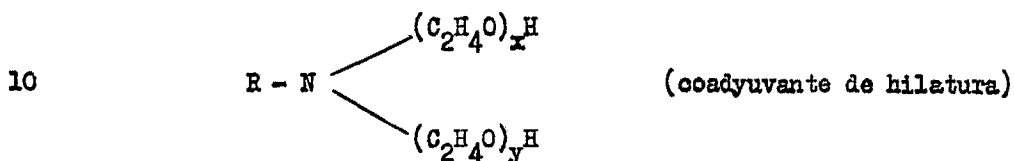
No obstante, la viscosa contenía un 1,5 % en peso (basado en el contenido de celulosa en la viscosa) de un compuesto de fórmula :

34 1272'7



(modificador)

5 en la que R es un derivado de ácidos grasos obtenidos del aceite de coco y  $x + y = 12$ , y 1,5 % en peso (basado en el contenido de celulosa de la viscosa) de un compuesto de fórmula :



en la que R es un derivado de ácidos grasos producidos del aceite de coco y  $x + y = 12$ .

15 El hilo tenía una elevada tenacidad y una alta resistencia a la fatiga.

EJEMPLO 4  
 =====

20 La viscosa y el baño de hilar fueron los mismos que los descritos en el ejemplo 1, excepto en que el baño de hilar contenía un 2,9 % en peso de ácido sulfúrico y su temperatura era de 25 °C. Dos filamentos recién hilados al emerger de la hilera se guiaron a través de un tubo sumergido en el baño de hilatura. El tubo estaba constituido de dos secciones cilíndricas, una sección (cerca de la hilera) tenía un diámetro interno de 16 mm. y la segunda tenía un diámetro interno de 25 20 mm.

La velocidad de arrastre de hilo, desde la hilera, mediante una polea, fue de 18,5 m/min.

30 Después de esta polea el hilo se pasó a través de un baño a 95-99 °C que contenía un 2,5 % en peso de ácido sulfúrico y pequeñas



cantidades de los otros componentes del baño de hilatura. En este baño, el hilo se estiró un 110 % mediante una segunda polea, cuya velocidad periférica era de 39 m/min. Subsiguientemente, y de manera continua, el hilo se lavó para dejarlo libre de ácido y luego se secó.

5 El hilo tenía una elevada tenacidad, una alta resistencia a la fatiga y un elevado módulo de elasticidad.

EJEMPLO 5

\*\*\*\*\*

Se repitieron los ejemplos 1, 2 y 3.

10 No obstante, el contenido de celulosa, el contenido de álcali, la viscosidad, el número gama, la velocidad de extrusión de la viscosa, el grado promedio de polimerización de la celulosa en la viscosa, el porcentaje de ácido sulfúrico, sulfato de zinc, sulfato de magnesio ó sulfato de sodio en el baño de hilatura se escogieron esta vez de manera que no se cumplieron una ó más de las condiciones de acuerdo con la presente invención.

15 Durante la hilatura tuvieron lugar fallos.

En cuanto a las propiedades de los hilos y cables obtenidos de acuerdo con este ejemplo, fueron inferiores a las de los hilos obtenidos según los ejemplos 1, 2 y 3.

N O T A

\*\*\*\*\*

Se reivindica como objeto de la presente patente :

25 1. - Procedimiento para la fabricación de hilos artificiales de celulosa regenerada mediante extrusión de una viscosa, que contiene uno ó más compuestos que dan hilos de estructura peliocular, en un baño de hilatura que contiene ácido sulfúrico y sales, y estirado de los hilos así obtenidos, caracterizado en que una viscosa que tiene :

30 a) un contenido de celulosa de 4,1 a 6,0 % en peso;



341272

- b) una viscosidad (medida por el método de caída de bola) de 100 a 200 segundos;
  - c) un número gama de 45 a 55;
  - d) la relación entre el contenido de álcali total de la viscosa y el contenido de celulosa está comprendida entre 0,6 y 0,75;
  - e) y en la que el grado de polimerización de la celulosa es de 500 a 800;
  - f) se extruye en un baño de hilatura cuya temperatura es de 20 a 60 °C, a una velocidad que es de una y media a tres veces la velocidad a la que los hilos recién hilados son arrastrados desde la hilera;
  - g) el baño de hilar contiene de 7 a 13 % en peso de sulfato de sodio; de 3 a 10 % en peso de sulfato de zinc y de 1 a 6 % en peso de sulfato de magnesio; y
  - h) el contenido de ácido sulfúrico del baño de hilar es de 0,72 a 0,95 veces el contenido de álcali total de la viscosa.
2. - Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado en que el baño de hilar también contiene uno ó más compuestos que dan hilos de estructura pelicular.
3. - Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado en que los hilos se estiran en un baño caliente que contiene ácido sulfúrico diluido ó baño de hilatura diluido.
4. - Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado en que la viscosa contiene un 4,8 % en peso de celulosa de un grado promedio de polimerización de 700 y un 3,1 % en peso de álcali total, y en que la viscosa tiene una viscosidad de 140 segundos (medida por el método de caída de bola) y, a un número gama de 49, se expulsa en un baño de hilatura a 20-60 °C, que contiene 2,5 % en peso de ácido sulfúrico, 9 % en peso de sulfato de sodio, 5 % en peso de sulfato de zinc y 4 % en peso de sulfato de magnesio.

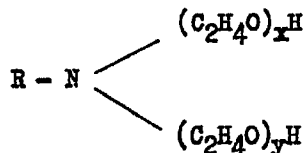


5. - Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3, ó 4, caracterizado en que como compuesto que da hilos de estructura pelicular se usa un óxido de polietileno de peso molecular comprendido entre 1500 y 6000, preferiblemente de unos 3000.

5 6. - Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 ó 5, caracterizado en que la viscosa se hila en presencia de un compuesto que evite fallos de hilatura.

7. - Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado en que la viscosa contiene un compuesto de fórmula :

10



en la que R es un grupo alquilo con 8 a 24.átomos de carbono, y

15  $x + y = 5$  a 25, sin que  $x$  e  $y$  sean nunca iguales a cero.

8. - Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado en que se hace uso de un compuesto en el que R es un derivado de ácidos grasos obtenidos del aceite de soja, aceite de coco ó del sebo y  $x + y = 12$ .

20 9. - Procedimiento para la fabricación de hilos artificiales de celulosa regenerada.

Esta memoria consta de once páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 17 MAYO 1967

P. A.