

360759

P.- 40.121

43149
K-128 (Tj)/MS

Memoria descriptiva

22 ENE. 1969



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de TELJIN LIMITED

entidad / de nacionalidad japonesa

con domicilio en Nº 1, Umeda, Kita-ku, Osaka, Japón

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FILAMENTOS DE
DIACETATO DE CELULOSA" (Clase Internacional Dolf).



Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de filamentos de acetato que tienen excelente resistencia al deslustrado hidrotérmico, con buena reproductibilidad, en que el defecto inherente de los filamentos de acetato de celulosa, es decir el deslustrado hidrotérmico, es visiblemente eliminado sin efecto perjudicial sobre las propiedades favorables de los filamentos, tales como tacto sedoso, brillo, claridad del color teñido y resistencia mecánica práctica, etc., y se refiere también a dichos filamentos mejorados. Los filamentos del invento no exhiben ningún fenómeno apreciable de deslustrado cuando son sometidos, por ejemplo, a tratamiento con agua caliente a 110°C bajo una presión elevada.

Más particularmente, el invento se refiere a un procedimiento para la preparación de filamentos de acetato cuya propiedad de deslustrado hidrotérmico está mejorada, que comprende disolver escamas de acetato de celulosa solubles en acetona en un sistema disolvente compuesto principalmente por acetona, e hilar la solución para formar filamentos de acetato, residiendo los aspectos característicos en que las escamas son sometidas a un tratamiento térmico posterior en una solución ácida acuosa diluida hasta que su parámetro afinado con la estabilidad de 0,08% es reducido a no más de 80, y después se elimina el líquido de tratamiento por lavado, seguido por dichas etapas de solución y de hilatura, y se refiere también a los filamentos de acetato de celulosa así obtenidos.

Los filamentos de acetato de celulosa poseen propiedades ver favorables tales como tacto sedoso, brillo, claridad del color teñido, y resistencia mecánica valiosa



en la práctica, etc. Por otra parte, tienden a deslustrarse en agua caliente y a cambiar a un estado blanco lechoso. El grado de dicho deslustrado está relacionado íntimamente con la temperatura del agua caliente. Es decir, hasta aproximadamente 90°C tiene lugar poco deslustrado apreciable, pero el deslustrado es considerable en agua hirviente. A temperaturas superiores a 100°C, este aumenta marcadamente, y los filamentos cambian a color blanco lechoso que es observable a simple vista. Así, no existen filamentos de acetato de celulosa que no muestren fenómenos apreciables de deslustrado en agua caliente por encima de 100°C (bajo presión elevada), por ejemplo a 110°C o superior, y por lo tanto se consideraba que era imposible la eliminación de este fenómeno de deslustrado.

Así, los filamentos deslustrados exhiben anomalías inconvenientemente notables en sus propiedades como fibras, particularmente una reducción de resistencia mecánica y un aumento del alargamiento. Dicha tendencia es más visible con un grado avanzado deslustrado. Así, esta desventaja da lugar desde luego a graves limitaciones de la utilidad de los filamentos de acetato de celulosa.

Por ejemplo, recientemente se están desarrollando diversas técnicas de tejeduría mixta en telar, que utilizan eficazmente a la vez las favorables propiedades del diacetato de celulosa tales como el elegante aspecto, la claridad del color teñido, etc., y las propiedades excelentes de resistencia mecánica de fibras sintéticas tales como las de poliéster. Por lo tanto, se han solicitado de forma urgente nuevos tipos de filamentos de diacetato de celulosa que no se deslustren en agua caliente a temperaturas del



orden de 110 a 130°C, que se emplean normalmente para teñir
fibras sintéticas, por ejemplo de poliéster. Sin embargo,
esta demanda no ha sido satisfecha hasta la fecha, y todos
los filamentos de diacetato de celulosa existentes pierden
completamente brillo bajo dichas condiciones de temperatu-
ra, y su tono de color es perjudicado marcadamente. Además
se destruyen sus favorables propiedades tales como el as-
pecto fino y elegante.

La firma solicitante se ha ocupado en extensos
trabajos de investigación en la búsqueda de filamentos de
acetato de celulosa que exhiban resistencia marcadamente
mejorada al deslustrado hidrotérmico sin ninguna señal de
deterioro de sus favorables propiedades, con el fin de sa-
tisfacer la precedente demanda. En el curso de los estudios
se ha descubierto que la causa principal del deslustrado
hidrotérmico de los filamentos de acetato de celulosa no es
la formación de agrietamientos en la estructura de superfi-
cie de los filamentos sino la de microhuecos con diámetros
del orden de 0,02 a 0,5 micras en los filamentos, y que
el grado de deslustrado no aumenta con el crecimiento de
tamaño de los microhuecos, sino con el aumento de su núme-
ro. Se ha encontrado también que en acetato de celulosa con
alto índice de acetilo, es notablemente menor que el núme-
ro de los microhuecos formados.

Al mismo tiempo, cuando se ensayó el deslustrado
hidrotérmico de los filamentos preparados de manera idénti-
ca a partir de diversas escamas de acetato de celulosa de
alto índice de acetilo y de la misma calidad, bajo condicio-
nes de ensayo idénticas, los resultados fueron enteramente
impredictibles. Es decir, los grados de deslustrados de las



muestras estaban muy dispersos. Por lo tanto, bajo la hipó-
tesis de que las impurezas hidrofílicas de las escamas de
acetato de celulosa, tales como el contenido de cenizas,
vestigios de ácidoacético libre, etc., pueden proporcionar
5 las bases o puntos en los filamentos de acetato resultantes
para expulsar en agua caliente las moléculas de agua y pa-
ra ayudar a la formación de microhuecos, ya que provocan
la deformación de la estructura del filamento seco, se re-
pitió un ensayo idéntico utilizando escamas de acetato de
10 celulosa con idénticos contenidos de impurezas. Los resul-
tados no cambiaron de ninguna manera.

Hablando de forma general, las escamas de aceta-
to de celulosa de alto índice de acetilo y con bajo conte-
nido de impurezas hidrofílicas, exhiben menos tendencia
15 al deslustrado, comparado con los de menor índice de aceti-
lo y con mayores contenidos de impurezas hidrofílicas. A
partir de este hecho, parece que estos factores están rel-a-
cionados en cierta manera con el grado de deslustrado. Sin
embargo, los resultados de los experimentos de la firma so-
20 licitante, de que los grados de deslustrado estaban disper-
sos en las muestras en que estos factores eran idénticas,
indican que es imposible la predicción del fenómeno de des-
lustrado de filamentos de acetato de celulosa utilizando
estos factores como única norma. Además, en agua caliente
25 por encima de 100°C, los filamentos fueron deslustrados y
resultaron inútiles para cualquier finalidad práctica, in-
dependientemente de los factores.

Se prosiguieron los estudios buscando el desarro-
llo de filamentos de acetato de celulosa que tuviesen una
30 excelente resistencia hasta ahora desconocida al deslustra-



22 FEB

do hidrotérmico, con buena reproductibilidad. De esta manera, se llegó a conocer que si los medios estabilizadores convencionales de acetato de celulosa son aplicados a las escamas de acetato de celulosa como un tratamiento posterior de las mismas, bajo las condiciones hasta ahora evitadas en la operación de estabilización, hasta que el parámetro afinado con la estabilidad de 0,08% (este término será definido con exactitud posteriormente en esta memoria) sea reducido a no más de 80, los filamentos de acetato de celulosa preparados a partir de dichas escamas exhiben una propiedad enteramente nueva, a saber, excelente resistencia al deslustrado hidrotérmico en agua caliente a 110°C y por encima de ésta (bajo presión elevada), por ejemplo hasta a 140°C, y además muestran suficiente resistencia mecánica para la utilización práctica.

Convencionalmente, medios tales como lavado a fondo con agua y puesta a ebullición en agua o en ácido diluído son bien conocidos como tratamientos estabilizadores de acetato de celulosa, con el fin de eliminar completamente el ácido libre residual desde el acetato de celulosa precipitado. También, el tratamiento con ácido diluído y con solución acuosa de clorito de sodio es conocido como medio de blanqueo y de estabilización del acetato de celulosa.

Por otra parte, la práctica aceptada entre los expertos ha consistido en completar este tratamiento con ácido diluído dentro del período de tiempo más corto posible, normalmente alrededor de 1 a 2 horas. Esto se debe a que dicho tratamiento con ácido diluído, si se continúa durante un largo tiempo, provoca una descomposición por



5 saponificación no uniforme de radicales de ácido acético del acetato de celulosa y degrada su solubilidad en acetona. También, la disminución del índice de acetilo tiende a agravar el deslustrado hidrotérmico de filamentos de acetato de celulosa, tal como se indica anteriormente. Por lo tanto, el tratamiento con ácido diluido durante un largo periodo de tiempo que favorece la disminución del índice de acetilo, parece que es indeseable también a este respecto.

10 No obstante, se ha encontrado de forma bastante sorprendente que cuando se continúa el tratamiento durante un periodo mucho más largo que el que se emplea convencionalmente para fines de estabilización, es decir, hasta que se satisface el antedicho nuevo parámetro, las escamas así
15 tratadas proporcionan un nuevo tipo de filamentos de acetato de celulosa que tienen alta resistencia al deslustrado hidrotérmico tal como se describe en lo que antecede. Se ha descubierto además que se pueden obtener filamentos con una resistencia mecánica bastante satisfactoria para fines
20 prácticos seleccionando apropiadamente el índice de acetilo de las escamas antes del tratamiento con ácido diluido.

25 También, los filamentos de acetato de celulosa preparados a partir de las escamas que han sido tratadas posteriormente de esta manera hasta satisfacer el parámetro especificado, exhiben siempre excelente resistencia al deslustrado hidrotérmico y satisfacen completamente la reproductibilidad de la alta calidad. Al mismo tiempo, los valores medidos de dicho parámetro de escamas de acetato de celulosa comercialmente disponibles no son menores de
30 150, y normalmente son superiores a 200.



Correspondientemente, el objeto del invento es crear nuevos filamentos de acetato de celulosa que tienen excelente resistencia al deslustrado hidrotérmico, buena reproductibilidad de calidad y una resistencia mecánica de las fibras satisfactoriamente en la práctica, y es también un procedimiento para la preparación de dichos filamentos.

Todavía muchos otros objetos y ventajas de este invento resultarán evidentes a partir de las siguientes descripciones.

En el invento, "escamas de diacetato de celulosa" (que pueden ser citadas a continuación como escamas de acetato) incluyen todas las formas de diacetato de celulosa anhidro utilizadas como material de hilatura, por ejemplo polvos, gránulos, bolitas, láminas, fibras cortas, etc.

De acuerdo con el invento, las escamas de acetato de son sometidas a un tratamiento térmico posterior en solución de ácido acuoso diluído, por ejemplo solución acuosa diluída de un ácido mineral tal como los ácidos sulfúrico, nítrico, fosfórico y clorhídrico, o de un ácido graso inferior tal como ácido acético. Es permisible realizar el tratamiento posterior en la presencia concurrente de una solución acuosa similarmente diluída de un agente blanqueante, tal como hipoclorito de sodio, peróxido de hidrógeno, permanganato de potasio, etc., las escamas pueden ser tratadas con dicho agente blanqueante o blanqueante reductor, después del tratamiento posterior con ácido diluído especificado.

La concentración de ácido en la solución acuosa diluída para el tratamiento térmico posterior puede oscilar entre aproximadamente 0,1% y aproximadamente 0,001%, en el caso en que se emplean ácidos minerales, La concentración



5 puede ser hecha variar apropiadamente, dependiendo del tipo de ácido, de la forma de las escamas, de la temperatura de caldeo, etc. La concentración preferida es normalmente de aproximadamente 0,05 a 0,005%, entre otras, aproximadamente de 0,04 a 0,01%. También cuando se emplean ácidos grasos inferiores, esta puede oscilar aproximadamente entre 10 y 0,5% preferiblemente de 6 a 0,8%, entre otras puede ser del orden de 4 a 1%.

10 Normalmente, la temperatura de caldeo oscila entre aproximadamente 85 y 200°C. Márgenes preferidos son de aproximadamente 90 a 180°C, entre otros son del orden de 90 a 160°C. La temperatura es seleccionada apropiadamente dependiendo de factores tales como el tiempo de caldeo, el tipo y concentración de ácido, la forma de las escamas, etc.

15 El tratamiento puede realizarse de forma discontinua o continua. Por ejemplo, las escamas pueden ser suspendidas en un depósito lleno con la solución ácida acuosa para ser tratadas térmicamente. Además, la solución ácida acuosa calentada puede ser hecha circular descendiendo a través de una columna rellena con las escamas. También, las escamas suministradas de forma continua desde la porción superior de una columna de tratamiento pueden ser puestas en contacto en contracorriente con la solución ácida acuosa suministrada desde la porción inferior de la columna en forma de una corriente ascendente. O una solución ácida acuosa diluída calentada puede ser pulverizada sobre las escamas de acetato que están siendo transportadas sobre una correa móvil. Dicho de forma breve, se puede emplear cualquier método opcional, siempre que la solución ácida acuosa y las escamas sólidas pueden entrar en contacto entre ellas

20

25

30



de manera íntima y uniforme.

El tratamiento puede realizarse bajo la presión atmosférica o bajo la presión elevada. También, si se desea, es permisible emplear un estado de presión ligeramente reducida bajo el cual se puede mantener la antedicha temperatura de caldeo.

La duración de este tratamiento posterior es hecha variar o seleccionada apropiadamente de acuerdo con factores tales como el tipo y concentración del ácido, la forma y cantidad de las escamas, el sistema de tratamiento, el estado de presión, etc., pero en todos los casos debe ser suficientemente larga para satisfacer el parámetro antedicho.

Cualquier tratamiento que no satisfaga el parámetro no está dentro del alcance del procedimiento objeto del invento. Los productos no muestran la resistencia al deslustrado hidrotérmico a temperaturas superiores a 100°C y se perjudica la reproductibilidad de calidad.

En el presente invento, las escamas de acetato deben ser tratadas posteriormente, hasta que su parámetro afinado con la estabilidad de 0,08% sea reducido a no más de 80.

Después del tratamiento posterior, las escamas son lavadas a fondo para eliminar el líquido de tratamiento que quede sobre ellas. El agua moderadamente caliente muestra mejor eficacia de lavado que el agua fría. Por ejemplo, un agua moderadamente caliente a aproximadamente 40-95°C puede ser utilizada de forma ventajosa. También, se puede utilizar para la misma finalidad una solución acuosa alcalina diluída.



Las escamas de acetato así tratadas son secadas normalmente, y son disueltas en un sistema disolvente compuesto principalmente por acetona, por los medios de por sí conocidos. Los filamentos de acetato de celulosa hilados a partir de éstas no exhiben deslustrado apreciable en agua caliente por encima de 100°C, por ejemplo desde 110 a 150°C (bajo presión elevada). Dichos filamentos de acetato de celulosa no han sido producidos jamás hasta ahora, aunque han sido muy deseados.

Se puede comunicar a los filamentos una resistencia mecánica suficiente para fines prácticos. En el presente invento, es particularmente ventajoso y deseable para comunicar a los filamentos la resistencia al deslustrado hidrotérmico a altas temperaturas con buena reproducibilidad, que la relación expresada por la ecuación indicada a continuación sea satisfecha por el contenido de agua y el índice de acetoilo de la pasta semifluida de acetato de celulosa que ha de ser precipitada para proporcionar las escamas de material, habiendo sido la pasta ya acetilada y envejecida;

$$\begin{aligned} \text{Contenido de agua de la} \\ \text{pasta (\% en peso)} &= (213 - 3,5 \times \text{índice de acetoilo}) \\ &\quad \pm 3,0. \end{aligned}$$

En el presente invento, el hecho de que "el parámetro afinado con la estabilidad de 0,08% no sea mayor de 80" significa que el índice o valor numérico medido y calculado por el siguiente método no sea mayor de 80.

Método de medición y cálculo del parámetro afinado:

(I) Las escamas de muestra son pulverizadas y



22 FNF 3687

2 g del polvo resultante, pesados exactamente con una balanza química, son colocados en un tubo de ensayo de vidrio duro resistente al calor (de marca comercial Pyrex). Después de añadir 2 cm³ adicionales de agua pura, el tubo de ensayo es cerrado de forma estanca al aire con un tapón de caucho que ha sido limpiado a fondo en agua pura hirviente. Mientras se mantiene de esta manera el estado de cierre hermético, el tubo de ensayo es sumergido en agua hirviente para ser calentado durante 7 horas. A continuación el contenido es separado en muestra sólida y en solución por medio de papel de filtro cuantitativo, y el componente sólido es lavado con 150 cm³ de agua pura hirviente. Se combinan la solución y los líquidos de lavado precedentes, y se valora rápidamente por neutralización con solución acuosa 0,01 N de sosa cáustica, utilizando fenolftaleína como indicador.

En esta etapa, el agua obtenida por procedimientos idénticos al anterior excepto que se omite la adición de la muestra, es valorada rápidamente por neutralización de forma similar a modo de ensayo patrón, y el primer valor de concentración es corregido restando del mismo el valor de concentración patrón.

A partir del valor de concentración así corregido, se calcula el contenido porcentual de ácido acético (a) por peso de muestra.

Separadamente, 5 g de la misma muestra son pesados exactamente y sumergidos en 100 cm³ de agua pura a la temperatura ambiente durante 3 horas, y son filtrados. A continuación el componente sólido de la muestra es lavado con 50 cm³ de agua pura, y se combinan el filtrado y los



líquidos de lavado. El líquido es también valorado por neutralización con solución acuosa 0,01 N de sosa, utilizando fenolftaleína en calidad de indicador. Separadamente, se realiza un ensayo patrón. Se calcula entonces el contenido porcentual de ácido acético (B) por peso de muestra.

El valor numérico obtenido restando (B) de (A) es denominado "estabilidad" en esta memoria.

(II). Separadamente, 10 g de la misma muestra son colocados en un crisol de porcelana, y en primer lugar son calcinados por calentamiento previo, seguido por combustión en un horno eléctrico a 800°C. El componente sólido es disuelto en ácido clorhídrico de acuerdo con la práctica aceptada y, utilizando un indicador Eriochrome Black-T, sus contenidos de calcio y magnesio son medidos con EDTA (sal disódica del ácido etilendiamintetraacético). Los resultados (convertidos en calcio) por peso de muestra están indicados en unidades ppm (que son citados como "alcalinidad" en esta memoria).

(III) se preparan varios grupos cada uno de 100 g de escamas de muestra, que son sumergidos en porciones de 2 litros de agua con diversas durezas (JIS K-0101), que han sido preparados añadiendo acetato de calcio a agua pura, durante 24 horas a la temperatura ambiente, y después de esto son retirados y secados. Los diversos grupos así obtenidos de muestras secas son evaluados cada uno en cuanto a la estabilidad (Y) y la alcalinidad (X) de acuerdo con los procedimientos (I) y (II) anteriores.

Con referencia a las coordenadas, que se cruzan perpendicularmente, en que las ordenadas representan esta-



bilidad y las abscisas representan alcalinidad, se representan gráficamente los valores establecidos de las anteriores muestras, y los puntos son conectados en forma de una curva. A continuación se determina la lectura de alcalinidad que corresponde a la intersección de esta curva con el nivel de estabilidad de 0,08%. Esta lectura (en ppm) es el parámetro afinado (SP) con la estabilidad de 0,08%.

La dureza del agua en que se han de sumergir las escamas puede ser seleccionada apropiadamente para asegurar la intersección de dicha curva con el nivel de estabilidad de 0,08%. Es decir, cuando la estabilidad de las escamas de muestra es superior al nivel de 0,08%, se seleccionan varios tipos de agua que tengan durezas superiores a 2,5 veces la alcalinidad correspondiente a esta estabilidad. Por otra parte, si la estabilidad de las escamas de muestra es inferior al nivel de 0,08%, se seleccionan durezas menores de 2,5 veces la alcalinidad correspondiente.

La curva que muestra la correlación de la estabilidad con la alcalinidad de la muestra obtenida tal como se describe en lo que antecede se parece a una hipérbola, para la cual el eje de las abscisas y una línea recta que se cruza perpendicularmente con éste son las asíntotas. La situación de la línea recta que se corta perpendicularmente con el eje de las abscisas varía dependiendo de la composición de las escamas de acetato empleadas.

Todavía no está perfectamente clara la razón porque el valor de SP de las escamas de acetato de acuerdo con el presente invento proporciona un excelente parámetro muy digno de confianza para predecir el deslustrado hidrotérmico y la reproducibilidad de calidad de los filamentos de



acetato de celulosa preparados a partir de las mismas esca-
 mas, . Sin embargo, los filamentos hechos a partir de las
 escamas que satisfacen este parámetro exhiben una excelen-
 te resistencia al deslustrado hidrotérmico y una alta repro-
 ductibilidad de calidad. Más específicamente, los filamen-
 5 tos muestran un grado de deslustrado (que será definido
 más tarde) no superior al valor de 1,5 en agua caliente a
 110°C; por ejemplo, un valor de 0,3 a 0,2 significas sus-
 tancialmente ningún deslustrado apreciable.

Grado de deslustrado hidrot-érmico a 110°C.

Filamentos de acetato de celulosa de muestra de
 100 deniers/ 25 filamentos son enrollados mecánicamente so-
 bre un bastidor en forma de 6 capas, sobre una anchura de
 3 cm, sin espacios libres. El bastidor es sumergido a con-
 15 tinuación en agua caliente en un autoclave en el que la
 temperatura es controlada a 95°C. Inmediatamente después,
 el autoclave es cerrado herméticamente al aire, y en su in-
 terior la temperatura es aumentada a 110°C durante los si-
 guientes 30 minutos. Después de una hora adicional de inmer-
 20 sión a esta temperatura, el bastidor es retirado y es seca-
 do en aire a la temperatura ambiente durante 30 minutos.
 Subsiguientemente los filamentos son secados en una estufa
 de secado a temperatura constante de 105°C. Entonces el
 grado de deslustrado de los filamentos es elevado en com-
 25 paración con las muestras patrón.

Cuando se realiza un ensayo idéntico excepto que
 la temperatura es elevada a 140°C, en lugar de a 110°C,
 el resultado es citado como el grado de deslustrado hidro-
 térmico a 140°C. Similarmente, cuando la temperatura de
 30 ensayo es de 100°C, el resultado es el grado de deslustrado



hidrotérmico a 100°C.

Las muestras patrón son preparadas para que tengan un grado sucesivamente creciente de deslustrado con el aumento del grado numérico, partiendo del grado cero que indica el estado de los filamentos antes del tratamiento hidrotérmico, para hacer posible la determinación funcional del grado. Con un grado de deslustrado de 5, los filamentos son sustancialmente de color blanco lechoso. Como valores de referencia, se dan a continuación los valores de blancura correspondiente (valores L) medidos con el medidor diferencial de color de Nippon Denshoku Kogyo K.K., que está diseñado para medir los índices tricromáticos de color,

Quando los filamentos de muestra son foto-irradiados con un ángulo de 45° con la dirección de avance de los filamentos enrollados sobre el bastidor, y se determinan los valores L de la luz reflejada, resulta la correspondencia de la tabla siguiente:

20	Grado de deslustrado hidrotérmico a 110°C	0	0,5	1,0	1,5	2,5	3,0	4,0	5,0
25	Valores L medidos con el medidor diferencial de color	30	35	43	48	61	66	74	78

Los filamentos de acetato de celulosa preparados de acuerdo con el presente invento, es decir los filamentos preparados a partir de las escamas de diacetato de celulosa que han sido tratadas posteriormente hasta que su parámetro afinado con estabilidad de 0,08% es reducido a



no mas de 80, disolviendo las escamas en un sistema disolvente compuesto principalmente por acetona, e hilandolas de acuerdo con la práctica aceptada, poseen una resistencia alta, hasta ahora desconocida, al deslustrado hidrotérmico, tal como el grado de deslustrado hidrotérmico a 110°C de un valor de 1,5 ó menos. También los filamentos muestran una excelente reproducibilidad de calidad no menor de 95%, normalmente de 100%. La reproductibilidad de calidad es calculada de la siguiente manera:

El ensayo de deslustrado hidrotérmico a 110°C antes descrito es aplicado a 24 muestras de filamentos tomadas de filamentos hechos a partir de escamas idénticas. Se cuenta el número de muestras cuyo grado de deslustrado es superior a 1,5 y el resultado, más el factor P especificado más abajo, es utilizado como la base para calcular la reproductibilidad de calidad de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Reproductibilidad de calidad (\%)} = \frac{(24-P)}{24} \times 100$$

20

	<u>(Grado de deslustrado)</u>	<u>(Factor)</u>
	Por una muestra de grado superior a 1,5 hasta grado 3,0	+ 0,3
	Por una muestra de grado superior a 3,0 hasta grado 5,0	+ 0,5
25	Por una muestra de grado superior a 5,0	+ 0,8

Seguidamente se explicarán las diversas realizaciones del presente procedimiento, con referencia a ejemplos de realización.

Ejemplos 1 a 4, Testigos 1 a 2.- 100 partes de celulosa fueron tratadas previamente con 50 partes de ácido

30



22

acético, y fueron sometidas a una reacción de acetilación con 350 partes de anhídrido acético, 400 partes de cloruro de metileno, y 1 parte de ácido sulfúrico en calidad de catalizador, bajo agitación, a una temperatura no superior a 40°C. Después que el sistema de reacción se convirtió en una solución homogénea y adquirió la viscosidad previamente determinada, se añadieron 80 partes de agua y 5 partes de ácido sulfúrico, para realizar la reacción de envejecimiento a temperaturas por debajo de 50°C. Cuando el índice de acetilo llegó a 55,0%, el ácido sulfúrico fué neutralizado con una cantidad equivalente de carbonato de sodio disuelto en 80 partes de agua, para terminar la reacción.

Después de ésto, la mezcla de reacción fué calentada de tal manera que la mayor parte del cloruro de metileno de la pasta fué eliminado por evaporación. El sistema remanente fué precipitado en solución acuosa al 18% de ácido acético.

Las escamas así precipitadas fueron lavadas con agua. Una porción de éstas fué secada (escamas no tratadas), y el resto fué repartido. Las muestras fueron puestas a ebullición en una solución acuosa al 0,02% de ácido sulfúrico, respectivamente durante 2, 4, 10, 20 y 30 horas. A continuación el ácido sulfúrico fué separado completamente de las muestras por lavado con agua. Entonces se midió el parámetro SP de cada muestra. Estas fueron disueltas subsiguientemente en acetona y fueron hiladas de la manera aceptada. En cuanto a los filamentos resultantes, se midieron los grados de deslustrado hidrotérmico a 100°C y a 140°C, y la reproductibilidad de calidad, con los resultados dados en la Tabla 1 siguiente.



Tabla 1

Nº	Escamas	SP con es- tabilidad de 0,08% (ppm)	Grado de deslustrado hidrotérmico (valor)			Reproduc- tibilidad de cali- dad (%)	
			100°C	110°C	140°C		
5	Testigo 1	Escamas no tra- tadas	215	3,0	4,0	5,0	- 50
	Testigo 2	Escamas trata- das (2 horas)	180	1,5	2,5	4,0	- 30
10	Ejemplo 1	Escamas trata- das (4 horas)	91	0	1,5	3,0	+ 95
	Ejemplo 2	Escamas Trata- das (10 horas)	78	0	0,5	0,5	+100
15	Ejemplo 3	Escamas trata- das (20 horas)	30	0	0,3	0,4	+100
	Ejemplo 4	Escamas trata- das (30 horas)	18	0	0	0,2	+100

20 Ejemplo 5 a 8, Testigos 3 a 9. Pastas de diacetato de celulosa, que habían sido acetiladas y envejecidas, que tenían los contenidos de agua y los índices de acetilo dados en la tabla 2, fueron precipitadas en una solución acuosa de ácido acético. Las escamas resultantes fueron tratadas posterior-
 25 mente bajo las condiciones dadas también en la Tabla 2, y se midieron sus parámetros afinados con estabilidad de 0,08%. Subsiguientemente, fueron disueltas en acetona e hiladas de la manera aceptada. Los resultados de ensayar los filamentos así
 30 obtenidos en cuanto a las propiedades dadas en la Tabla 2, están mostradas en la misma tabla.

22


Tabla 2

No	Pasta		Tratamiento posterior de las escamas				SP con esta- bilidad de las escamas(ppm)	Grado de deulustra- do hidrotérmico		Reproduc- tibilidad de cali- dad (%)	Resistencia me- canica $\frac{R}{\text{denier}}$ Antes del trata- miento	Después del trata- miento	
	Contenido de agua (%)	Indice de ace- tilo (%)	Acido uti- lizado	Concen- tración de aci- do	Tiempo de tra- tamien- to (ho- ras)	Temperatura de trata- miento (°C)		100°C	110°C				140°C
5	Ejemplo 5	13,5	57,0	H ₂ SO ₄	0,03	10	150 (bajo presión elevada)	0	0	0,3	100	1,28	0,97
10	Testigo 3	"	"	(no tratado)			250	3,0	4,5	5,0	-50	1,29	0,95
	Ejemplo 6	16,5	56,0	CH ₃ COOH	20(g/l)	20	Punto de ebullición (a la presión atmosférica)	0	0,3	0,5	100	1,26	0,90
15	Testigo 4	"	"	(no tratado)			213	2,0	5,0	5,0	-50	1,27	0,90
	Ejemplo 7	Producto comercial (indice de acetilo = 54,9% grado de polimerización = 162)		HCL (con utilización simultanea de solución acuosa de hipoclorito de sodio)	0,03	15	Punto de ebullición (a la presión atmosférica)	0	0,4	1,0	100	1,31	0,75
20	Testigo 5	"	"	HCL (")	0,03	1	"	1,8	2,5	4,0	-10	1,28	0,76
	Testigo 6	"	"	(no tratado)			285	3,5	5,0	6,0	-60	1,27	0,74
	Ejemplo 8	21,0	55,4	H ₂ SO ₄	0,02	12	Punto de ebullición (a la presión atmosférica)	0	0,1	0,3	100	1,25	0,75
25	Testigo 7	25,0	55,4	H ₂ SO ₄	0,02	12	Punto de ebullición (a la presión atmosférica)	0,5	1,3	1,4	97	1,21	0,74
	Testigo 8	15,0	55,4	H ₂ SO ₄	0,02	12	"	0,5	1,5	1,5	95	1,24	0,73
30	Testigo 9	15,0	55,4	H ₂ SO ₄	0,02	15	"	0,3	1,0	1,2	100	1,27	0,75

	Pasta		Tratamiento posterior de las escamas				SP con esta- bilida de 0,0 de las escama	
	Nº	Contenido de agua (%)	Indice de ace- tilo (%)	Acido utili- zado	Concen- tración de áci- do	Tiempo de tra- tamiento (hó- ras)		Temperatura de tratami- ento (°C)
5	Ejemplo 5	13,5	57,0	H ₂ SO ₄	0,03	10	150 (bajo presión elevada)	30
	Testigo 3	"	"	(no tratado)				250
10	Ejemplo 6	16,5	56,0	CH ₃ COOH	20(g/l)	20	Punto de ebullición (a la presión atmosférica)	65
	Testigo 4	"	"	(no tratado)				213
15	Ejemplo 7	Producto comercial (índice de acetilo = 54,9% grado de polimerización = 182)		HCL (con utilización simultánea de solución acuosa de hipoclorito de sodio)	0,03	15	Punto de ebullición (a la presión atmosférica)	60
20	Testigo 5	"	"	HCL (")	0,03	1	"	150
	Testigo 6	"	"	(no tratado)				285
	Ejemplo 8	21,0	55,4	H ₂ SO ₄	0,02	12	Punto de ebullición (a la presión atmosférica)	52
25	Testigo 7	25,0	55,4	H ₂ SO ₄	0,02	12	Punto de ebullición (a la presión atmosférica)	75
	Testigo 8	15,0	55,4	H ₂ SO ₄	0,02	12	"	80
30	Testigo 9	15,0	55,4	H ₂ SO ₄	0,02	15	"	65

POOR QUALITY



Tabla 2

Tiempo de tratamiento (h \bar{o})	Temperatura de tratamiento (°C)	SP con estabilidad de 0,08% de las escamas (ppm)	Grado de deslustrado hidrotérmico			Reproducibilidad de calidad (%)	Resistencia mecánica g/denier	
			100°C	110°C	140°C		Antes del tratamiento	Después del tratamiento
10	150 (baja presión elevada)	30	0	0	0,3	100	1,28	0,97
10	250	250	3,0	4,5	5,0	-50	1,29	0,95
20	Punto de ebullición (a la presión atmosférica)	65	0	0,3	0,5	100	1,26	0,90
20	213	213	2,0	5,0	5,0	-50	1,27	0,90
15	Punto de ebullición (a la presión atmosférica)	60	0	0,4	1,0	100	1,31	0,75
1	"	150	1,8	2,5	4,0	-10	1,28	0,76
1	285	285	3,5	5,0	6,0	-60	1,27	0,74
12	Punto de ebullición (a la presión atmosférica)	52	0	0,1	0,3	100	1,25	0,75
12	Punto de ebullición (a la presión atmosférica)	75	0,5	1,3	1,4	97	1,21	0,74
12	"	80	0,5	1,5	1,5	95	1,24	0,73
15	"	65	0,3	1,0	1,2	100	1,27	0,75

POOR QUALITY

22 ENE



5 (Nota Tabla 2) (*) "antes del tratamiento" y "después de
tratamientos" significan respectivamente antes y después
del tratamiento con agua caliente de un hilo de madeja, de
la misma manera que la medición del grado de deslustrado
hidrotérmico a 110°C.

La resistencia mecánica es la resistencia mecánica en seco tanto antes como después del tratamiento.

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Japón el 28 de Noviembre de 1.967, bajo el número
76632/67, se acoge a los beneficios del artículo 51 del
vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

20 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:

25 1.- Procedimiento para la preparación de filamentos de diacetato de celulosa que tienen resistencia mejorada al deslustrado hidrotérmico, con un grado de deslustrado hidrotérmico que a 110°C y a 140°C no es mayor que el valor de 1,5, y una reproductibilidad de calidad que, tanto a 110°C como a 140°C es de 97 a 100%, que comprende
30 disolver escamas de diacetato de celulosa solubles en acetona en un sistema disolvente compuesto principalmente por acetona, e hilar la solución para formar filamentos de ace-



5 tato, residiendo los aspectos característicos en que las
 escamas son sometidas a un tratamiento térmico posterior
 en una solución ácida acuosa diluída hasta que su paráme-
 tro afinado con la estabilidad de 0,08% sea reducido a no
 más de 80, y después se elimina el líquido de tratamiento
 por lavado, seguido por dichas operaciones de disolución
 e hilatura.

10 2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en
 que las escamas son las obtenidas precipitando la pasta
 envejecida de diacetato de celulosa, cuyo contenido de
 agua y cuyo índice de acetilo satisfacen la relación con-
 tenido de agua de la pasta = $(213 - 3,5x \text{ índice de acetilo}) \pm 3,0$.

15 3.- El procedimiento indicado en la reivindica-
 ción 1 en que el ácido es seleccionado del grupo que con-
 siste en ácido sulfúrico, nítrico, fosfórico, clorhídrico
 y acético.

4.- Procedimiento para la preparación de fila-
 mentos de diacetato de celulosa.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
 tecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 22 ENE 1969 /
 F.A.
 Alberto de Eibar

25

30