

387623

P.- 46.881

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I.P.C.  
CLASE D01  
SUBCLASE F



26 EN

Memoria descriptiva

387623

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por DIEZ años

a nombre de FMC CORPORATION

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 1617 John F. Kennedy Boulevard, Filadelfia,  
Pensilvania, Estados Unidos de América

por: "UN METODO DE PREPARAR UN FILAMENTO DE CELULOSA RE  
GENERADA PERMANENTEMENTE RETARDADOR DE LA LLAMA"

(Clase Internacional D01f)

0-0-73

387623

26 EN



Este invento se refiere a la preparación de un artículo filamentosos de celulosa regenerada permanentemente retardador de la llama.

5 No se ha logrado hasta ahora la producción de un rayón que exhiba propiedades retardadoras de la llama permanentes y aceptables para todas las necesidades textiles, utilizando retardadores de la llama químicos baratos y comercialmente aceptables. La aplicación de diversos retardadores de la llama inorgánicos y orgánicos a la superficie de fibras y tejidos de celulosa no ha producido el resultado deseado por un cierto número de razones. En muchos casos, el retardador de la llama químico es eliminado eficazmente cuando el tejido es lavado con agua o es limpiado en seco con disolventes. Otros productos químicos retardadores de la llama que pueden ser aplicados a la superficie del tejido y pueden ser retenidos después del lavado, son generalmente demasiado costosos. En otros casos, los productos químicos utilizados pueden proporcionar alguna reducción permanente o duradera en la inflamabilidad, pero destruyen características de las fibras y de los tejidos, tales como la tenacidad, la suavidad, la blancura y la aptitud para ser teñidos, que son deseables y necesarias para aplicaciones textiles.

10

15

20

25 En la fabricación de rayón por el método de la viscosa, se ha propuesto añadir a la viscosa, antes de hilar diversos compuestos químicos retardadores de la llama. Este procedimiento presenta muchos problemas adicionales a causa de las condiciones químicas particulares del procedimiento de la viscosa. Correspondiente-

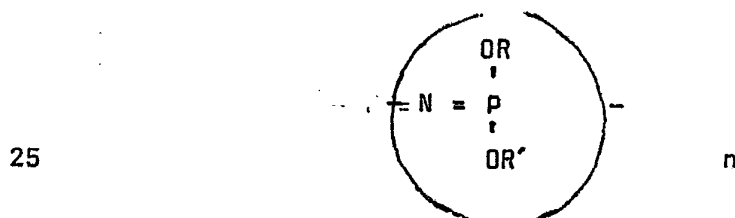
30

38762326 ENE



mente, el retardador de la llama debe ser estable o -  
inerte con respecto a la viscosa muy alcalina, y tam-  
bién con respecto al baño regenerador ácido en el cual  
es extruida la viscosa. No debe ser extraído durante la  
5 hilatura y el tratamiento. Además, el material añadido  
no debe interferir con el procedimiento de hilatura, -  
es decir no debe causar obstrucción de las hileras. El  
rayón producido a partir de la viscosa que contiene re-  
tardador de la llama no debe ser degradado en ninguna de  
10 sus propiedades y debe tener una inflamabilidad reduci-  
da de manera sustancial y permanente después de lavados  
y limpiezas continuas con jabón alcalino y con deter-  
gentes en agua, o después de limpiar en seco con disol-  
ventes orgánicos. Tampoco deberá ser efectuado de manera  
15 desfavorable por la exposición a la luz ultravioleta o  
a soluciones de blanqueo.

Estos y otros objetos se logran de acuerdo -  
con este invento con un filamento de celulosa regenera-  
da, que tiene dispersado en él un polímero de fosfoni-  
20 trilato líquido sustancialmente insoluble en agua, que  
tiene la siguiente fórmula general:



en que R y R' son el mismo o diferentes radicales alcohó-  
lico o alquénilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono,  
y n es un número entero al menos de 3. Por ejemplo, R  
30 y R' incluyen radicales metilo, etilo, propilo, isopropi-

387623

26 ENZ 31



lo, butilo, isobutilo, amilo, isoamilo, hexilo, alilo y  
crotilo, siendo R y R' preferiblemente radicales n- --  
propilo, isopropilo o alilo, ya que los polímeros en que  
tanto R como R' tienen menos átomos de carbono tienden  
5 a ser más solubles en agua, mientras que la presencia -  
de más átomos de carbono proporciona productos que tie-  
nen un menor contenido de fósforo, reduciendo de esta -  
manera su eficacia como retardadores de la llama. Esto -  
se puede orillar, desde luego, utilizando polímeros en  
10 que R contiene menos átomos de carbono y R' contiene --  
más átomos de carbono. Por ejemplo, R es metilo o etilo  
y R' es butilo, amilo, isoamilo o hexilo.

El polímero de fosfonitrilato líquido es un -  
trímero cíclico, un tetrámero cíclico o polímero cíclico  
15 de alto peso molecular, o un polímero lineal, y se -  
emplea preferiblemente como mezcla de estos isómeros, -  
por razones económicas. Sin embargo, se ha encontrado -  
que el isómero polimérico puro es tan eficaz como la -  
mezcla para los fines de este invento.

20 La cantidad de retardador de la llama de fosfo-  
nitrilato dispersado en el filamento de celulosa regene-  
rada puede variar entre aproximadamente 1 y aproximada-  
mente 30% y preferiblemente entre 2 y 20%, basado en el  
peso del filamento.

25 El fosfonitrilato líquido es incorporado en -  
una solución de viscosa, y la viscosa es hilada en forma  
de uno o más filamentos en un medio coagulador y regene-  
rador. Los filamentos formados son tratados ulteriormen-  
te, utilizando técnicas bien conocidas en el campo del -  
30 rayón, para proporcionar filamentos, fibras e hilos con-

387623

26



tínuos, así como fibras cortadas. Estos pueden ser utilizados entonces para preparar cualquier artículo textil conocido, en el que sea deseable la propiedad retardadora de la llama.

5 El fosfonitrilato retardador de la llama de este invento tiene una consistencia líquida y apta para ser bombeada, y se utiliza preferiblemente en calidad de un producto de reacción crudo preparado, por ejemplo, de manera conocida por la conversación de los cloruros  
10 fosfonitrílicos poliméricos correspondientes en los ésteres especificados; o en un estado destilado o refinado o purificado de otra manera. Si se desea, se pueden preparar también soluciones apropiadas del fosfonitrilato y se pueden utilizar para su incorporación a la viscosa.  
15

En una realización preferida de este invento, una cantidad controlada del fosfonitrilato retardador de la llama es inyectada en la viscosa justo antes de su extrusión a través de las hileras. La viscosa es extruída en un baño ácido, y es tratada de una manera --  
20 convencional.

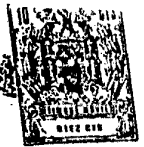
El siguiente ejemplo está dado para demostrar el invento.

25 Se produjo un excelente hilo de rayón retardador de la llama, sin incandescencia posterior, a partir de viscosa que comprendía 8,2% de celulosa, 6,2% de hidróxido de sodio y 34,0% de disulfuro de carbono, basado en el peso de la celulosa, que tenía un margen de ensayo de 3,5 a 7,3 de sal común y un margen de valores  
30 de caída de bola de 52 a 100 segundos a 18°C.

387623

387623

26 EN



Una cantidad dosificada, basada en el peso de la celulosa en la viscosa, de una mezcla líquida de polímeros de fosfonitrilato de di-n-propilo, que comprendía aproximadamente 65% de trímero, aproximadamente 15% de tetrámero, entre aproximadamente 15 y 20% de polímeros cíclicos de mayor peso molecular y menos de aproximadamente 5% de polímeros lineales, fue bombeada en la conducción de viscosa que alimentaba las hileras.

La viscosa que contenía retardador de la llama fue hilada en un baño que comprendía 9,0% de ácido sulfúrico, 2,0% de sulfato de zinc y 15,0% de sulfato de sodio a 55°C. y después fue tratada adicionalmente con una serie de baños, incluyendo lavado con agua, baño de desulfuración de blanqueo, de ácido de blanqueo, de anti-cloro, y de acabado suave. El hilo fue secado y recogido.

Se condujo un ensayo de inflamabilidad de hilo con un hilo producido tal como se describe anteriormente. El ensayo consistía en preparar en primer lugar un haz de hilos, enrollando el hilo de un lado a otro de los dedos juntos de una mano extendida, para producir un haz de 6000 deniers y retirándolo después de la mano. El haz de hilo es retorcido 5 veces y después es doblado sobre sí mismo para producir un haz de hilo integrado de 4 cm. de longitud y un tamaño de 1200 deniers. Los extremos libres del haz de hilo son sujetados con pinzas, y el haz, mantenido en posición horizontal, es hecho pasar a través de la punta de la llama de un mechero Fisher con un movimiento oscilante, a una velocidad de una pasada por segundo. La llama del mechero es ajustada a una altura de 5 cm. y

387623 26



5 con llama azul. Se determina el número de pasadas necesario para inducir la inflamación de la muestra. Un haz de hilo testigo (hilo que no contiene retardador de la llama) se inflama en una o dos pasadas y se clasifican hilos retardadores de la llama en cuanto a su inflamabilidad de la siguiente manera:

1-2 pasadas	- mala
3-4 pasadas	- regular
5-6 pasadas	- buena
7-9 pasadas	- de muy buena a excelente
10 ó más pasadas	- excelente

15 Hilos de rayón, preparados tal como se describe anteriormente, que contenían 20, 15 y 12% del retardador de la llama, basado en el peso de la celulosa, -- fueron calificados todos ellos como excelentes en el anterior procedimiento de ensayo, sin evidencia de incandescencia posterior. La incandescencia posterior representa combustión sin llama visible.

20 Los filamentos, en la forma de hilos, fueron ensayados en cuanto a las características de resistencia mecánicas antes y después de un tratamiento completo. -- Un tratamiento completo implica tratar el hilo hilado en húmedo, en una serie de baños de la siguiente manera:  
25 lavado con agua, desulfuración, lavado con agua, blanqueo, lavado con agua, con ácido de blanqueo, lavado con agua, tratamiento con anticloro, lavado con agua, y acabado suave. Hilos ensayados antes del tratamiento completo fueron sometidos simplemente a un lavado con agua  
30 después de hilar.



La siguiente tabla indica los datos obtenidos a partir de estos ensayos de resistencia mecánica con hilos preparados tal como se describe en el precedente ejemplo.

5

TABLA I

% de fosfonitrilato	Tratamiento	Denier/ Filamento	Denier del hilo	* Ta	* Aa	* Th	* Ah
0,0	Completo	300/60	291	2,5	18,6%	-	-
12,0	Lavado con agua	" "	318	2,07	20,1	1,09	24,2%
12,0	Completo	" "	324	1,89	20,2	1,01	24,2
15,0	Lavado con agua	" "	331	1,80	18,7	0,96	22,2
15,0	Completo	" "	402	1,59	18,8	0,82	22,7
20,0	Lavado con agua	" "	336	1,76	18,9	0,91	23,0
20,0	Completo	" "	331	1,88	19,6	0,98	23,5

Ta = tenacidad acondicionado- g/denier

20

AA = alargamiento acondicionado

Th = tenacidad en húmedo- g/denier

Ah = alargamiento en húmedo

25

Las características físicas del hilo, comparadas con un hilo similar que no contiene retardador - de la llama son excelentes incluso después de un tratamiento completo.

30

Se estudiaron también estos hilos para determinar el efecto sobre los mismos de la luz ultravioleta. Se condujeron los ensayos con un Fadeómetro bajo las

387623 26 ENE 19



mismas condiciones para cada muestra de hilo. Los datos encontrados están dados en la siguiente tabla.

TABLA II

5

	<u>Fosfonitrilato</u>	<u>% de pérdida de resistencia mecánica del hilo</u>	
		<u>50 Horas</u>	<u>100 Horas</u>
	0,0	-	12,0
10	12,0	7,6	9,2
	15,0	3,3	6,6
	20,0	4,6	9,3

15

La estabilidad de la resistencia a la luz ultravioleta de los hilos retardadores de la llama es incluso mejor que en la muestra testigo, demostrando además resultados inesperados para este invento.

20

La retención del retardador de la llama en el hilo y tejidos producidos a partir del mismo es de importancia primordial, y esta propiedad de los hilos de este invento fue sometida a severos ensayos. Se examinaron, en cuanto a la retención del retardador de la llama, hilos, y tejidos producidos a partir de los mismos, que contenían 12,0% del polímero de fosfonitrilato líquido de este invento, tal como se describe en el precedente ejemplo, basado en el peso de la celulosa.

25

La siguiente tabla indica los datos obtenidos de retención.

30

TABLA III



	Tratamiento	% de retención (X)
	Completo (tal como se describe para la Tabla I)	93,8
5	<u>Extracciones en aparato de Soxhlet</u>	<u>% de pérdida (XX)</u>
	10 ciclos, con agua	3,2
	20 ciclos, con éter de petróleo	2,9
	20 ciclos, con percloroetileno	7,2
10	<u>Lavado mecánico comercial (XXX)</u>	<u>% de pérdida (XXX)</u>
	20 ciclos	12,0

(X) - Retención de la cantidad de retardador de la llama inyectado en la viscosa, basado en análisis de fósforo.

15 (XX) - Pérdida desde hilo completamente tratado, basado en análisis de fósforo.

(XXX) - Tejido preparado a partir de hilo completamente tratado, lavado en lavadora automática con 1/4 de taza de oleato de sodio por ciclo.

20 Hilos y tejidos sometidos a los procedimientos anteriores de ensayo retienen todos ellos sus excelentes propiedades retardadoras de la llama.

Un resumen de las ventajas de este invento - incluye los siguientes puntos:

25 El retardador de la llama de este invento es un líquido bastante fluido que puede ser bombeado y dosificado fácilmente en una solución de viscosa. Por lo tanto, no es necesario preparar soluciones o dispersiones alcalinas que puedan causar problemas en la hilatura.

30

387623-26 ENE 63



5 La retención inicial del retardador de la llama al hilar filamentos y fibras de celulosa es excelente, en contraste con muchos retardadores de la llama - hidrolizables o solubles en agua. Sorprendentemente, - hay poca o ninguna hidrólisis de este retardador de la llama incluso cuando se mezcla con viscosa y se deja - reposar hasta durante 18 horas.

10 No hay casi pérdida en los baños de desulfuración alcalina y de anticloro, que se utilizan convencionalmente para tratar rayón. Los materiales solubles en álcalis tienden a ser lixiviados desde el rayón durante el tratamiento.

15 La retención es excelente después de muchos - lavados mecánicos y limpiezas en seco.

El poder retardador de la llama del producto de este invento es excelente a pesar de la ausencia de halógenos, los cuales causan frecuentemente degradación a la luz ultravioleta.

20 A diferencia de muchos otros compuestos que contienen nitrógeno, el polímero de fosfonitrilato líquido no tiene tendencia a absorber cloro desde soluciones de blanqueo, lo cual pueden conducir a amarilleado y degradación. de las fibras.

25 El polímero de fosfonitrilato es dispersado fácilmente y de manera uniforme por toda la fibra a causa de su naturaleza líquida, y por lo tanto, tiene poco efecto sobre la resistencia a la tracción de la fibra. Las pérdidas pequeñas de resistencia mecánica - que aparecen generalmente resultan solo del desplazamiento de una cierta cantidad de celulosa.

30



El aspecto y las propiedades físicas generales del rayón retardador de la llama de este invento -- difieren solo de manera ligera del rayón ordinario. -- Por lo tanto, las fibras pueden ser tratadas de la manera normal.

5

10

- REIVINDICACIONES -

15

Los puntos de invención propia, no nueva, -- pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción por DIEZ años, son los siguientes:

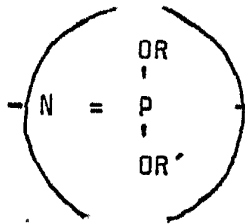
20

1.- Un método para preparar un filamento de celulosa regenerada permanentemente retardador de la llama, que comprende mezclar viscosa y un compuesto -- químico retardador de la llama, configurar la mezcla -- a la forma de un filamento, y coagular y regenerar dicho filamento, caracterizado porque se mezcla con la -- viscosa una cantidad retardadora de la llama de un polímero de fosfonitrilato líquido, sustancialmente insoluble en agua, que tiene la siguiente fórmula general:

25  
30

22.1.71

3876276 ENE



n

5

en la que R y R' son radicales alcohilo o alquenilo -- que tienen 1 a 6 átomos de carbono y n es un número -- entero de al menos 3.

10 2.- El método de la reivindicación 1, caracterizado porque la viscosa es hecha pasar bajo presión a una hilera y es extruída, y el polímero de fosfonitrilato líquido es inyectado en la viscosa a una velocidad controlada, antes de la extrusión.

15 3.- El método de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se mezcla con la viscosa entre -- aproximadamente 1 y aproximadamente 30% del fosfonitrilato líquido, basado sobre el peso de la celulosa en -- la viscosa.

20 4.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque R y R' son -- iguales y contienen 3 átomos de carbono, siendo por -- ejemplo radicales n-propilo, isopropilo o alilo.

25 5.- Un método de preparar un filamento de celulosa regenerada permanentemente retardador de la llama.

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

30

22.1.71

387623

26 EN



Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 26 EN 1971

P.A.

Atberic  
For Penon

22.1.71/RTA.-