

194504 .78



194504

EB. -

MEMORIA DESCRIPTIVA

para una patente de Invención, por veinte años, en España, por:
" Procedimiento para la obtención de viscosas bien filtrables y
adecuadas para la producción de fibras artificiales " a favor
de la r.s. Phrix - Werke Aktiengesellschaft, residente en Hamburg
36 (Alemania) Esplanade 36 A.

5 Se conocen diversos procedimientos para obtener por método abreviado viscosas sin exprimir la lejía alcalinizadora en exceso en la mercerización. En estos procedimientos o se utilizan en la producción temperaturas extremadamente profundas de 0 a -25° o la celulosa se somete a una trituración intensiva por ejemplo en un molino oscilante. Ambos son procedimientos que requieren un elevado consumo de energía y por eso no han encontrado aceptación en la industria.

10 Se ha dado ya también a conocer un procedimiento, en el que celulosas de bajo peso molecular se alcalinizan sin exceso de lejía, pero en este procedimiento se emplean para la sulfura

194504



2. -

5 ción temperaturas de 10 - 12° y solo se obtienen viscosas con elevado contenido de álcalis, por ejemplo con una relación de álcalis de 1,3. Lo mismo ha de decirse de otro procedimiento en el que se trabajan celulosas polímeras elevadas. Viscosas con una proporción
10 alcalina inferior a 1 y un contenido de celulosa superior a 7% solo se han podido obtener hasta ahora introduciendo una celulosa humedecida y aplicando la lejía alcalinizadora en fina neblina sobre la celulosa, debiendo enfriar fuertemente la masa de reacción o utilizar una celulosa obtenida por el método del ácido nítrico sin secado intermedio.

15 El procedimiento a continuación descrito se refiere también a la alcalinización sin exprimir la lejía alcalinizadora. Se ha descubierto que de celulosas usuales al sulfito y sulfato pueden obtenerse viscosas con un contenido de celulosa superior a 7% y una relación alcalina inferior a 1, por ejemplo de 0,5 - 0,8 sin exprimir el exceso de lejía, cuando celulosas poco polímeras de un grado de polimerización de unos 250-400 a temperaturas superiores a 18° se someten a la alcalinización con lejías de 16-26% y se efectúa la sulfuración a 20-40°.

20 Como la alcalinización se efectúa en el procedimiento del invento con un breve baño sin exprimir el exceso de lejía, es conveniente para impregnar uniformemente la celulosa agregar a la lejía alcalinizadora medios humectadores. Son humectadores adecuados por ejemplo aceites sulfonados, ácido abietínico, colofonia y derivados del aceite de tall. Pero también se prestan otros humectadores conocidos, como por ejemplo el ácido propilnaftalinsulfónico.
25 La cantidad de humectantes incorporada puede ser muy pequeña, por ejemplo, a 10 kg de celulosa se agregan 10 - 20 cm³ de aceite sulfonado. Pero esta cantidad puede todavía reducirse más según la
30 clase de la celulosa trabajada, por ejemplo, a 3 - 6 cm³.

194504

3. -



Estos humectadores, especialmente el ácido abietínico, actúan también de modo que se mejora el grado de desfibración. Por eso se le puede también incorporar en la desfibración. Una buena desfibración es en efecto esencial para el procedimiento según el invento.

Por la adición de los humectantes a la lejía alcalinizadora no solo se mejora la impregnación de la celulosa con la lejía de sosa caústica, sino que también estas sustancias parece que actúan en la sulfuración facilitando la difusión del sulfuro de carbono, gracias a lo cual se reduce la cantidad de partículas no disueltas, en la viscosa y con ello se mejora la filtración.

Es sorprendente que en este método puedan también utilizarse celulosas ordinarias de fibras artificiales con un contenido de celulosa alfa de 80 - 90 % sin honificación. Con este método se obtienen también fibras artificiales de resistencia normal y las viscosas obtenidas de estas celulosas pueden filtrarse bien. Como consecuencia del contenido algo mayor de hemicelulosa, estas fibras presentan una mayor facilidad de teñido.

En este procedimiento pueden también emplearse celulosas con un grado de polimerización superior a 400, por ejemplo celulosas con un grado de polimerización de 800, como las que por lo demás se emplean ordinariamente en la producción de fibras artificiales. En este caso, sin embargo, es necesario antes de la sulfuración y después de efectuada la alcalinización, intercalar una maduración usual previa al aire. Para acelerar la maduración previa puede elevarse la temperatura de la celulosa alcalina o calentar ya la lejía alcalinizadora antes de mercerizar la celulosa. Pueden emplearse en la lejía alcalinizadora temperaturas de 20 - 80°.

Para abreviar bastante la maduración previa y por tanto

194504



4. -

la duración de la obtención de la viscosa, es conveniente hacer actuar sobre la celulosa alcalina oxidantes y reductores adecuados a temperatura elevada. Los oxidantes y reductores pueden incorporarse a la lejía alcalinizadora o rociarse en disolución acuosa sobre la celulosa alcalina. Para el procedimiento según el invento son oxidantes adecuados el agua oxigenada, el peróxido de sodio, el percarbonato sódico o persales, como el persulfato potásico o perborato. El oxidante se agrega a la lejía alcalinizadora, no debiendo ser la temperatura de la lejía superior a 25°, con preferencia de 10 - 20°. Después de introducir la celulosa y mezclar bien íntimamente la celulosa alcalina, para que la oxidación sea rápida se eleva luego la temperatura de la celulosa alcalina a 30 - 50°, según los oxidantes empleados. Con persulfato basta elevar la temperatura a 30 - 35°, para realizar la disociación en 10 - 30 minutos, mientras que con percarbonato y H_2O_2 a 40 - 50° se necesitan tiempos de tratamientos de más de una hora. Para disociar 1 kg de celulosa con un grado de polimerización de 800 a un grado de polimerización de 300, basta por regla general una cantidad de oxidante correspondiente a 1,5 g de oxígeno activo. Esto vale para una relación del baño de 1:3 en la alcalinización, esto es, 1 kg de celulosa se alcaliniza con 3 litros de lejía. La disociación de la celulosa a un grado de polimerización inferior a 400 es necesaria, pues solo entonces se obtienen viscosas bien filtrables que no presentan ya fibras.

En lugar de oxidantes, se pueden también agregar, para abreviar la maduración previa, reductores, como sulfuro sódico, nitrito sódico, sulfito sódico, hidroquinona, pirogalol e fenilhidracina.

Al emplear celulosas polímeras elevadas no se consigue sin maduración previa, ni rebajando correspondientemente la con

194504

5. -



5 centración de celulosa en la viscosa, obtener viscosas bien filtra-
bles y por tanto utilizables en la industria. Las viscosas obteni-
das de celulosas polímeras elevadas no se prestan para hilarse en
fibras artificiales, a causa de su mala facultad de filtración,
ni con las viscosidades usuales para la fabricación de fibras ar-
tificiales de 20 - 40 seg. medidas por el método de la Convención.
Por consiguiente el método del invento no se presta para trabajar
celulosas polímeras elevadas no maduras previamente.

10 Los ejemplos de ejecución a continuación señalados servi-
rán para explicar el procedimiento.

Ejemplo /1/. 30 kg de una celulosa al sulfito de conife-
ras para fibras artificiales desfibradas y con un contenido alfa
de 88,5 % y un grado de polimerización de 350, se alcalinizan con
108 l de una lejía de sosa cáustica de 20° (240 g de NaOH/l a la
15 que se han agregado 30 - 40 cm³ de aceite de ricino sulfonado, por
ejemplo, aceite monopol-brillant) durante una hora en agitador e
desfibrador e inmediatamente se sulfuran en el agitador o amasa-
dora agregando 78 l de CS₂. (40 % respecto a la celulosa). Primera-
mente se sulfura en seco durante 50 minutos y luego se agregan 7,5
20 l de agua. Durante la sulfuración se enfría y la temperatura no de-
be pasar de 28°. Después de transcurrir dos horas, agregando 56 l
de agua se disuelve en una viscosa de unos 10 % de NaOH. Con esta
concentración de lejía se realiza el proceso de disolución duran-
te una hora y después durante hora y media, por adición de 93 l de
25 agua se acaba de disolver en una viscosa de 8 % de celulosa junto
con 7 % de NaOH. La viscosa no presenta fibras hinchadas y posee
una viscosidad de 25 segundos. El coeficiente KW es 89 y la capa-
cidad de filtración, 500 l. La viscosa con una maduración Hotten-
roth de 10 se hila sin estiraje en un baño usual Müller. La fibra
30 obtenida presenta una resistencia a la rotura en seco de 140-150
g/din. y una dilatación de 24 %.



Ejemplo /2/. Se trabajan 30 kg de una celulosa al sulfi-
to normal desfibrada de cóniferas para fibras artificiales con un
contenido alfa de 88,5 % y un grado de polimerización de 800. La
celulosa se introduce en un recipiente provisto de agitador, en
5 el que se encuentran 88 l de lejía de sosa cáustica (240 g de NaOH/l
y 40 cm³ de aceite de ricino sulfonado en la cantidad total de lejía
de 20°. En este agitador se alcaliniza la celulosa durante
una hora a 20° e inmediatamente durante 20 horas a 30° se somete
a una maduración previa. La celulosa alcalina obtenida se sulfura
10 con 35 % de sulfuro de carbono, calculado por la celulosa alfa,
y como se ha indicado en el ejemplo uno, durante 50 minutos en se-
co e inmediatamente durante hora y media agregando pequeñas canti-
dades de agua. Después se diluye con agua hasta un contenido de
NaOH de 10 a 11 % y durante una hora se disuelve con esta concen-
15 tración de NaOH. Por adición de más agua disolvente la viscosa
se ajusta a una concentración de celulosa de 8 % y a una concentra-
ción de NaOH de 6 %. La viscosa posee una viscosidad de 30 segun-
dos y no presenta fibras hinchadas. El coeficiente KW es 51 y la
capacidad de filtración, 700 l. La viscosa se hila del modo usual.
20 La fibra obtenida tiene una carga de retura de 150 g/din. La solu-
bilidad alcalina de la fibra es 3,7 % frente a 2,3 % de una fibra
obtenida por el procedimiento usual exprimiendo la lejía alcalini-
zadora, medidas ambas en 0,5 % de NaOH.

Ejemplo /3/. 30 kg de celulosa al sulfito de coníferas
25 con un grado de polimerización de 800 se alcalinizan como se ha
indicado en el ejemplo 2 durante una hora a 20° e inmediatamente
con el agitador en marcha, se calientan durante dos horas a 70-75°.
La ulterior elaboración se efectúa también como se ha indicado en
el ejemplo 2. La viscosa obtenida con 8 % de celulosa y un conte-
30 nido alcalino de 6 % de NaOH, posee una viscosidad de 26 seg. El

194504



7. -

coeficiente KW es 114 y la capacidad de filtración, 739 l. La fibra hilada sin estiraje en un baño Müller posee una resistencia a la rotura de 145 g/din y presenta un grado de polimerización de 280.

5 Ejemplo /4./ En una amasadora o en un recipiente agitador se introducen 320 lit. de lejía de sosa caústica (240 g/l de NaOH, temp. 20°), se disuelven en ellos 2 kg. de persulfato amónico y agregan 200 a 500 cm³ de aceite de ricino sulfonado u otro humectador adecuado en cantidad correspondiente. Se mezcla bien todo.

10 En marcha el agitador, se introducen en la lejía 100 kg. de una celulosa al sulfito de coníferas para seda artificial (contenido de celulosa alfa 88,5 % grado de polimerización, 800); se amasa bien la mezcla durante una a dos horas subiendo la temperatura a 30 -

15 35°. La celulosa alcalina obtenida se enfría a 18° y después de añadir 33 kg. de sulfuro de carbono, se sulfura durante 80 minutos a 18 - 26°. El xantogenato originado se diluye en una viscosa que contiene 8,2 % de celulosa junto con 6,8 % de NaOH agregando en porciones agua disolvente y enfriando, durante tres horas. La viscosa puede filtrarse bien (constante de filtración KW según el método de la Convención, 90). En la hilatura posee una viscosidad

20 de 35 seg. e hilada en un baño usual Müller, dá un hilo de 22 Rkm de resistencia en seco.

25 Ejemplo /5/. Se tratan 75 kg de una celulosa al sulfito de coníferas conteniendo mucha celulosa alfa (contenido de celulosa alfa, 99,4 %, grado de polimerización, 750). La alcalinización de la celulosa se realiza con 260 l de lejía de 20° (contenido de NaOH 240 g/l), a la que se han agregado 400 cm³ de aceite de ricino sulfonado y 1,2 kg de carbonato sódico. Después de mezclar bien íntimamente se calienta a 40° la celulosa alcalina durante hora y

30 media después de enfriar a 18°, se agregan 248 l de agua y 16 l de

194504



8. -

sulfuro de carbono y todo se sulfura a 18 - 20° durante 90 minutos. El xantogenato obtenido se disuelve, enfriando, en una viscosa de 8 % de celulosa y 7 % de NaOH, agregando agua disolvente durante tres horas.

5 La viscosa puede filtrarse e hilarse bien (KW 100).

Ejemplo /6/. En 320 l de lejía de sosa cáustica de 15 a 20°. existentes en un depósito agitador se introducen, después de agregar 300 cm³ de aceite de ricino sulfonado, 100 kg de celulosa al sulfito de coníferas (contenido de celulosa alfa 88,5 %, grado de polimerización, 800). Después de mezclar bien se rocían sobre la celulosa alcalina enfriada a 15- 20° y continuando la mezcla, 9 litros de disolución de agua oxigenada al 5 %; la mezcla se calienta inmediatamente durante una hora a 45°. La celulosa alcalina se enfría a 18° y después de agregar 33 kg de sulfuro de carbono, se sulfura durante 80 minutos a 18 - 27°. El xantogenato obtenido, enfriando y agregando en porciones agua disolvente se diluye en una viscosa que contiene 8 % de celulosa junto con 6,5 % de NaOH. La viscosa tiene una viscosidad de 25 seg., filtra bien (KW 70) y con baño usual Müller como baño de hilatura dá hilos de 20 a 25 Rkm de resistencia en seco.

Ejemplo /7/. Se introducen 75 kg de celulosa normal al sulfito de coníferas para seda artificial como se ha indicado en el ejemplo 1. La celulosa alcaliniza durante dos horas a 20 - 35° con 410 l de una lejía de sosa cáustica al 12 %, a la que se han agregado 3 kg de persulfato amónico y 1 kg de aceite monopol brillante, manteniendo la temperatura a 20° durante la introducción de la celulosa hasta que se mezcle bien la celulosa alcalina. Esta celulosa alcalina se sulfura, después de enfriar de 35 a 18°, durante 90 minutos a 18 - 26° y enfriando y agregando en porciones agua se diluye en una viscosa de 8,2 % y 7,0 % de NaOH (KW



49, viscosidad de hilatura, 20 seg.).

Ejemplo /8/. En una amasadora o un agitador horizontal se introducen 32^o l de lejía de sosa cáustica (240 g/l de NaOH, temperatura 40^o), en la que se han disuelto 2 kg de nitrito sódico o sulfuro sódico anhidro. Se mezcla bien todo. Marchando el agitador se introducen 100 kg de una celulosa al sulfito de conf_{er}as para seda artificial (contenido de celulosa alfa 88,5 %, grado de polimerización 800) en la lejía. La mezcla se amasa bien durante dos horas y la celulosa alcalina obtenida se sulfura durante 80 minutos a 18 - 26^o después de enfriar a 18^o y agregar 35 kg de sulfuro de carbono. El xantogenato formado, agregando en porciones agua y enfriando durante dos horas, se diluye en una viscosa que contiene 8 % de celulosa junto con 6,8 % de NaOH. La viscosa se filtra bien.

15

N O T A

La presente patente de Invención, consta de las siguientes reivindicaciones:

1. - Procedimiento para la obtención de viscosas bien filtrables y adecuadas para la producción de fibras artificiales, con más de 7 % de celulosa de una relación alcalina inferior a 1,0 por actuación de sulfuro de carbono sobre celulosa alcalina, caracterizado porque la celulosa alcalina obtenida por impregnación con lejía de sosa cáustica sin exprimir la lejía alcalinizadora, se prepara de una celulosa con un grado de polimerización de unos 250 - 400 y la alcalinización se realiza con una lejía de sosa cáustica al 16 - 26 % a temperaturas superiores a 18^o y la sulfuración se efectúa a 20 - 40^o.

194504

10. -



2. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea una lejía alcalinizadora conteniendo humectantes.

5 3. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 y 2, caracterizado porque se emplea una celulosa sin bñificar, con un contenido alfa inferior a 94 %.

10 4. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 3, caracterizado porque al emplear una celulosa de grado superior de polimerización, la celulosa alcalina, antes de la sulfuración, se somete a una maduración previa, preferentemente a temperatura aumentada.

5. - Procedimiento según lo reivindicado en el punto 4, caracterizado porque sobre la celulosa alcalina se hacen actuar a temperaturas aumentadas, oxidantes o reductores.

15 6. - Procedimiento según lo reivindicado en el punto 5, caracterizado porque los oxidantes o reductores se agregan a la lejía alcalinizadora o en disolución acuosa se rocian sobre la celulosa alcalina.

20 7. - Procedimiento para la obtención de viscosas bien filtrables y adecuadas para la producción de fibras artificiales -

Según se describe y reivindica en esta memoria descriptiva.

La cual consta de diez hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 7 SEP. 1950