

AÑO 1957

Expediente núm. 236575



236575

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por 20 años, en España

a favor de

LA SEDA DE BARCELONA, S. A., de nacionalidad
española domiciliado en BARCELONA
calle de Avda. José Antonio núm. 654

por:

«Procedimiento de fabricación de artículos de celulosa regenerada»,

Nº 1480

Agente Sr. BOLIBAR,

236575

236575



PATENTE DE INTRODUCCIÓN

a favor de

LA SEDA DE BARCELONA, S.A. de nacionalidad española - domiciliada en BARCELONA, Avda. José Antonio, 654.

por:

«Procedimiento de fabricación de artículos de celulosa regenerada»

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

M e m o r i a D e s c r i p t i v a

La presente patente se refiere a la producción de artículos de celulosa regenerada a partir de viscosa, y de una manera particular a filamentos y fibras de celulosa



230575

regenerada.

5

Los filamentos obtenidos por los procedimientos habituales de hilatura, están constituidos por una «piel» o envolvente exterior y un «núcleo» o porción central, separados por una línea de demarcación nítida. La sección transversal de los filamentos muestra una superficie externa muy irregular o dentellada, cuando el baño de hilatura contiene pequeñas cantidades de sales de zinc o ciertas otras sales de metales polivalentes.

10

15

20

25

Según el procedimiento de la presente patente, la adición a la viscosa o, (en ciertas condiciones) simultáneamente a la viscosa y al baño de hilatura, de pequeñas cantidades de compuestos de adición de óxido de alcoholeno y de etileno diamina solubles en agua, que contengan, por lo menos, 28 elementos de óxido de alcoholeno por molécula, da lugar a la obtención de artículos de celulosa regenerada tales como filamentos, películas, hojas, etc. enteramente formados de esta «piel», que poseen mejores propiedades y características, siempre que la cantidad del producto de adición y la composición del baño de hilatura, se mantengan respectivamente dentro de ciertos límites que se indican a continuación. La característica de los filamentos obtenidos según el procedimiento de esta patente más fácil de distinguir por comparación con los filamentos usuales, es su superficie lisa y sin dentar, por otra parte, los filamentos están enteramente constituidos por «piel».

30

El procedimiento de la presente patente considera la utilización de compuestos de adición de óxido de alcoholeno y de etileno diamina que contengan, por lo menos, de 28 hasta unos 100 grupos de óxido de alcoholeno, preferentemente de 32 a 60, por molécula de etileno diamina.



Es evidente que en la práctica, por razones de
coste, facilidad de preparación y disponibilidades comer-
ciales, así como por su solubilidad en agua, soluciones al-
calinas y soluciones ácidas, se da la preferencia a los com-
puestos de adición del óxido de etileno.

Se puede fácilmente añadir el compuesto de adi-
ción a la viscosa bajo la forma de una solución alcalina o
acuosa y al baño de hilatura bajo la forma de una solución
en agua o en el baño de hilar.

Si se añade el compuesto de adición del óxido de
alcoholeno y de la etileno diamina a la viscosa, la propor-
ción a añadir deberá ser, por lo menos, de un 0,25% en pe-
so sobre la celulosa contenida en la viscosa y puede variar
hasta alcanzar un 4%, estando comprendida la proporción más
preferible, entre 0,5 a 3%. En presencia de cantidades meno-
res no se obtienen productos enteramente formados de piel
y, si la proporción es más elevada, se alteran las propie-
dades físicas del producto. El producto de adición de la
etileno diamina puede añadirse en cualquier fase de la pro-
ducción de viscosa, p.e. en la preparación de pasta de ma-
dera refinada para la fabricación de viscosa; antes o du-
rante el curso de la molturación del álcalicelulosa; en el
xantato de celulosa o durante su disolución en la sosa caús-
tica; y en la viscosa antes o después de su filtración. -
Cuando el producto de adición se encuentra en la materia
prima celulósica, puede ser necesario regular la cantidad
de forma que se obtenga una viscosa que posea la proporción
conveniente de producto de adición en el momento de su hi-
latura. El producto de adición se añade preferente, des-
pués de la disolución del xantato celulósico en la solución
cáustica y antes de la filtración.

238575



La viscosa puede ser una viscosa usual cualquiera que contenga alrededor de 6 a 8% de celulosa, 4 a 8% de sosa cáustica y 30 a 50% de sulfuro de carbono, en relación con el peso de celulosa y con un índice salino superior a 7, preferentemente igual a 9, en el momento de su hilatura o extrusión.

Para obtener las mejoras citadas anteriormente, es esencial que la composición del baño de hilatura se mantenga entre límites bien determinados. La presencia de productos de adición de óxido de alcoholeno y de etileno-diamina en la viscosa, o simultáneamente en la viscosa y en el baño de hilatura, combinadas con baños de hilar de composición determinada, da hilos en los que se mejoran propiedades tales como la tenacidad, la resistencia a la abrasión y la resistencia a la fatiga, formados de filamentos enteramente compuestos de piel.

El baño contiene de 10 a 25% de sulfato sódico y 3 a 15% de sulfato de zinc, de preferencia 15 a 22% de sulfato sódico y 4 a 9% de sulfato de zinc. Los sulfatos de otros metales como el hierro, manganeso, níquel, etc., pueden figurar igualmente en la solución a reemplazar a una parte de sulfato de zinc. La temperatura del baño de hilar puede variar entre 25° a 80°C, preferentemente de 45° a 70°C.

El contenido de ácido del baño de hilar es función de la composición de la viscosa. El límite inferior de la concentración de ácido, se sitúa justamente por encima del "punto de morcilla", es decir de la concentración a la cual aparecen en el filamento que sale del baño de hilatura pequeñas "morcillas" de viscosa no coagulada. En las operaciones industriales la concentración de ácido del

236575



baño de hilatura debe mantenerse por encima del «punto de morcilla» y por debajo del punto donde la neutralización de la base cáustica de la viscosa es suficientemente rápida para formar un filamento que presenta una «piel» y un «núcleo».

5 La concentración de ácido puede aumentarse cuando se aumenta la cantidad de producto de adición, así como el índice salino de la viscosa. Existe no obstante un límite superior de concentración de ácido, relacionado con la cantidad de agente modificador y la concentración de base cáustica en la viscosa. Pueden obtenerse productos formados enteramente de piel si la concentración de ácido es superior al valor máximo, aunque la cantidad de producto de adición de etileno diamina sea llevada más allá de 4%, permaneciendo constantes las otras condiciones.

15 Se ha determinado que la concentración máxima - admisible de ácido para la producción de productos enteramente constituidos de piel, cuando el producto de adición sólo existe en la viscosa, es de unas 1,4 veces el contenido en sosa cáustica de la viscosa y preferentemente de 1,2 a 1,35 veces este contenido.

20 Por otra parte, se ha comprobado que esta concentración puede llevarse a unas 1,6 veces el contenido en sosa cáustica de la viscosa si, independientemente del agente modificador contenido en la viscosa, existe una pequeña cantidad de este agente modificador (p.e. el producto de adición del óxido de etileno y de la etileno diamina) en el baño de hilatura, alcanzando al menos 0,02% y preferentemente de 0,05 a 0,15%. El producto de adición disuelto en el baño de hilatura es del tipo ya descrito.

25 La presencia de productos de adición de la etileno diamina en la viscosa o simultáneamente en la viscosa

236575



y el baño de hilar, retarda la coagulación, de forma que para elevadas velocidades de hilar conviene que la cantidad de producto de adición utilizada sea reducida.

5 En la producción de filamentos destinados, por ejemplo, a la fabricación de cordoncillos para neumáticos, los filamentos se estiran a la salida del baño inicial de coagulación y de regeneración. Se puede luego hacer pasar los filamentos a través de un baño de regeneración final que puede contener de 1 a 5% de ácido sulfúrico y de 1 a
10 5% de sulfato de sosa, en presencia o no de pequeñas cantidades de sulfato de zinc si la regeneración no ha sido acabada anteriormente.

Los filamentos de celulosa regenerada preparados por medio de una viscosa que contenga débiles cantidades de productos de adición, solubles en agua, de óxido
15 de alcoholeno y de etileno diamina e hilados en baños de un contenido en ácido limitado, o bien por medio de una viscosa, que contenga los productos de adición, y de baños más fuertemente ácidos, que contengan dichos productos de adición, poseen una superficie lisa, indentada, y
20 están esencialmente formados de piel.

Debido a su regularidad de estructura en su totalidad, los filamentos obtenidos según el procedimiento de esta patente, poseen una hinchazón y una afinidad al
25 tinte regulares en toda la sección transversal del filamento.

Los filamentos obtenidos según el procedimiento de esta patente y formados enteramente de piel, poseen una elevada tenacidad y una resistencia a la flexión superior a la de aquellos productos obtenidos por los procedimientos antiguos, cualidades que deben ser atribuidas a
30



la regularidad de estructura de piel en todo el filamento. Es sabido que el retorcido de los filamentos ordinarios, p.e. en la fabricación de cordoncillo para neumáticos, da lugar a una apreciable pérdida de resistencia a la tracción, esta pérdida es sensiblemente menor en el caso de cordoncillo obtenido a partir de filamentos enteramente constituidos de piel.

Los filamentos preparados según el procedimiento de esta patente, poseen una elevada resistencia a la tracción comparativamente a la de los filamentos normales de celulosa regenerada, superiores características de resistencia a la abración y a la fatiga y una larga duración a la flexión. Estos filamentos son muy apropiados para la producción de cordoncillo para el refuerzo de productos cauchutados, tales como neumáticos, pero el uso de estos filamentos no queda limitado a lo antedicho y pueden ser utilizados para otras aplicaciones textiles.

Estos productos de adición, naturalmente, pueden añadirse, si se desea, a los baños de hilatura con un contenido más débil de ácido. En este caso, es igualmente esencial mantener las cantidades de productos de adición en la viscosa y en la composición del baño de hilar entre los límites indicados. Se obtienen productos constituidos únicamente de piel y que poseen las propiedades mejoradas, si la operación de hilatura en presencia de productos de adición de óxido de alcoholeno y etileno diamina se efectúa con baño de hilar que tengan las composiciones indicadas anteriormente.

El procedimiento de la presente patente, se ilustra mediante los siguientes ejemplos, los cuales no tienen caracter limitativo.



Ejemplo 1.-

Una viscosa formada por un 7% de celulosa, un 6% de sosa cáustica y un contenido total de sulfuro de carbono de un 41% en relación al peso de celulosa, se preparó por xantación del álcalicelulosa, mediante un 36% en peso de sulfuro de carbono con respecto al peso de la celulosa, y agitación durante unas dos horas y media. El xantato de celulosa se disolvió luego en sosa cáustica. Se añadió a continuación un 5% suplementario de sulfuro de carbono en la mezcla y se agitó la masa durante una hora.

Luego se dejó madurar la viscosa durante treinta horas a 18°. Cuando el agente modificador se incorporó a la viscosa, se añadió la cantidad deseada de producto de adición de óxido de etileno y de etileno diamina a la solución de 1 a 2 % y se mezcló durante media hora antes de dejar madurar a la viscosa. El producto de adición contenía unos 50 elementos de óxido de etileno por molécula de etileno diamina.

La extrusión de la viscosa a través de las hileras, se efectuó a la velocidad de 22m/min., estirándose los filamentos formados un 82% en un baño de agua caliente (95°C) y recogiendo los en los potes de hilar. Seguidamente se eliminaron los ácidos y sales de los filamentos mediante lavaje, y luego se secaron.

Los filamentos obtenidos tenían la superficie lisa y su sección transversal indentada y estaban formados enteramente de piel. Sus características mecánicas eran notablemente mejores que las de filamentos obtenidos sin adición del agente modificador en la viscosa.

Ejemplo 2.-

Se incorporó a la viscosa, como se ha explicado

236575



en el ejemplo 1, un 1% s/celulosa del producto de adición del óxido de etileno y de la etileno diamina. La viscosa usada tenía un índice salino de 10. Esta viscosa se hiló en forma de una mecha de 720 filamentos y 1650 den. a la velocidad de 21 m/min. El baño de coagulación y regeneración se mantuvo a una temperatura de 60°C y contenía un 7,2 % de ácido sulfúrico, un 8% de sulfato de zinc y un 17% de sulfato de sodio. La mecha se estiró un 90%, se lavó con agua caliente a 95°C para eliminar su contenido de ácido y sales, y se la secó.

Los filamentos individuales tenían una superficie exterior lisa y no dentada y estaban formados enteramente de piel. Los filamentos de un hilo testigo hilados mediante la misma viscosa pero sin adición del agente modificador y en las mismas condiciones, presentaban una superficie irregular y dentada y estaban constituidos por piel y núcleo, separados por una nítida línea de demarcación. Las características de los hilos de viscosa modificada, eran superiores a las de los hilos de viscosa sin modificar.

Ejemplo 3.-

Se hizo una viscosa igual a la descrita en el ejemplo anterior, que contenía un 2% del producto de adición y su índice salino era de 9,5 en forma de un hilo de 350 den y 44 filamentos. El baño de hilatura contenía un 9,3% de ácido sulfúrico, un 8% de sulfato de zinc, un 20% de sulfato de sosa y un 0,1% del producto de adición del óxido de etileno y de la etileno diamina. Se mantuvo el baño a 62°C y la velocidad de extrusión era de 25m/min. Los filamentos se estiraron en el aire un 57%. El hilo se recogió en un pote de hilatura, y por lavaje se le eliminó el



ácido y sales, luego se le secó.

Los filamentos tenían una superficie lisa indentada y estaban enteramente constituídos por piel, mientras que unos filamentos testigo presentaban una superficie muy irregular y dentada, y estaban constituídos por piel y ní-
5 oleo.

En algunos casos, los productos obtenidos según el procedimiento de la presente patente, no presentan siempre un mejoramiento de la tenacidad y alargamiento, pero en
10 cambio, su superficie es lisa, están enteramente formados de piel y su resistencia a la abrasión, a la flexión y otras propiedades, quedan mejoradas.

Una de las propiedades del rayón viscosa que limita sus aplicaciones, es su hinchazón relativamente elevada en sección transversal, bajo la acción del agua, hinchazón que alcanza de un 65 a 80% para el rayón obtenido por
15 los procedimientos normales.

Los filamentos de rayón obtenidos por el procedimiento de la presente patente, presentan una hinchazón en sección transversal netamente menor, siendo de un 45 a
20 60 %.

La palabra "piel" se utiliza para designar la parte de los filamentos de celulosa regenerada que se tiñe de una forma permanente por el siguiente procedimiento:
25 Se obtiene una sección microtómica de uno o varios filamentos montados en un bloque de parafina, que se dispone sobre un portaobjetos mediante el fijador albuminoso de Meyer. Se procede a la eliminación de la parafina mediante xileno y se coloca el corte en los baños sucesivos de alcohol 60% y 30% durante unos instantes, después se le tiñe
30 con una solución acuosa al 2% de Azul Victoria B3 concen-



trado, durante 1 a 2 horas. El corte aparecerá entonces, com
pletamente azul. Se le enjuaga luego, primero con agua des-
tilada y después con uno o más baños, formados por un 10%
de agua y un 90% de dioxano, durante un período que varía
5 de cinco a treinta minutos, según el filamento a tratar; con
ello el colorante se le elimina completamente del núcleo, pe-
ro queda en la parte que constituye la piel.

— N O T A —

10

Se reivindica como objeto de esta patente:

15

1.- Procedimiento de fabricación de artículos
de celulosa regenerada, tales como filamentos, películas,
tubos, hojas, etc. formados casi o totalmente de piel, ca-
racterizado por la extrusión de una viscosa que contiene
de 0,25 a 4%, (preferentemente de 0,5 a 3%) en peso sobre
el contenido de celulosa de la viscosa, de un producto de
adición del óxido de alcoholeno y de la etileno diamina, en
un baño acuso de hilatura que contiene de 10 a 25% de sul-
20 fato de sódico, 3 a 15% de sulfato de zinc, y ácido sulfú-
rico; comprendiendo dicho producto de adición del óxido de
alcoholeno, por lo menos, de 28 a 100 (preferentemente de
32 a 60) elementos de óxido de alcoholeno por molécula de
etileno diamina, y siendo el contenido en ácido sulfúrico
25 del baño de hilar superior al «punto de morcilla» pero in-
ferior a la concentración a la cual la neutralización de la
sosa cáustica de la viscosa es suficientemente rápida para
producir objetos de forma determinada provistos de una piel
y un núcleo.

30

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado en que el producto de adición del óxido de al-

236575



cohileno es un producto de adición del óxido de etileno y de la etileno diamina.

5 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado en que el contenido en ácido sulfúrico del baño de hilatura no sobrepasa a 1,4 veces el contenido en sosa cáustica de la viscosa.

10 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado en que el baño acuoso de hilatura, contiene por lo menos, 0,02% del producto de adición del óxido de alcoholeno y de la etileno diamina.

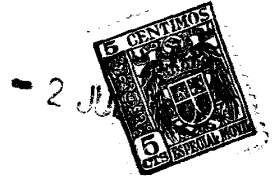
15 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado en que el contenido en ácido sulfúrico del baño de hilatura que contiene el producto de adición de óxido de alcoholeno y de etileno diamina, no sobrepasa a 1,6 veces el contenido en sosa cáustica de la viscosa.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en el que el índice salino de la viscosa es, como mínimo, 7 y preferentemente 9 o más.

20 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por emplear una viscosa con un contenido de un 4 a 8% de celulosa, un 4 a 8% de sosa cáustica, un 30 a 50% (s/celulosa) de sulfuro de carbono y un 0,25 a 4%, de preferencia 0,5 a 3% (s/celulosa) de un producto de adición de óxido de alcoholeno y etileno diamina que contenga, como mínimo, de 28 a 100 y de preferencia de 32 a 60 elementos de óxido de alcoholeno por molécula de etileno diamina.

30 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado en que el producto de adición de óxido de alcoholeno es un producto de adición del óxido de etileno y de

236575



la etileno-diamina.

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por emplear un baño acuoso de hilatura de composición, 10 a 25% de sulfato de sodio, 3 a 15% de sulfato de zinc y ácido sulfúrico, siendo el contenido en ácido sulfúrico superior al «punto de morcilla» pero sin sobrepasar 1,4 veces el porcentaje de sosa de la viscosa.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado en que la proporción de producto de adición de óxido de alcoholeno y de etileno diamina que contiene, por lo menos, 28 a 100 y de preferencia 36 a 60 elementos de óxido de alcoholeno por molécula de etileno diamina es, por lo menos, de 0,02% y de preferencia de 0,05 a 0,15% y el contenido de ácido no sobrepasa las 1,6 veces el contenido en sosa cáustica de la viscosa.

11.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado en que el producto de adición es un producto de adición del óxido de etileno y de la etileno diamina.

12.- Procedimiento de fabricación de artículos de celulosa regenerada.

Esta memoria consta de trece páginas escritas por una sola cara.

BARCELONA, 20 de Mayo de 1957

P. A.