

AÑO 1958

Expediente núm.



243273

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

243273

**PATENTE DE INVENCIÓN**

## MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

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

a favor de

CIBA SOCIETE ANONYME, de nacionalidad

suiza domiciliado en BASILEA (Suiza)

calle de ..... núm. ....

por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA DESULFURACION DE FIBRAS DE CELULOSA  
REGENERADA"

Nº 8786

Agente Sr. JAIME ISERN MIRALLS



243273

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA DESULFURACIÓN DE FIBRAS DE CELULOSA REGENERADA", a favor de la firma suiza CIBA SOCIÉTÉ ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la desulfuración de fibras de celulosa regenerada.

5. En la elaboración de fibras mediante regeneración de la celulosa de xantogenato (viscosa), es corriente eliminar el azufre y los compuestos de azufre que se originan. Esto se efectúa usualmente con soluciones acuosas de compuestos inorgánicos que forman productos hidrosolubles con el azufre, por ejemplo con ayuda de carbonato sódico, hidróxido sódico o sulfito sódico. Se ha mostrado, no obstante, que la desulfuración
10. en algunos casos no es completa. En la producción totalmente



248273

continua de fibras a base de celulosa regenerada, en la que la fibra desde su salida de la hilera hasta su acabado no es de-

5. puesta en absoluto, hasta el presente en la práctica no resulta posible del todo obtener una seda artificial lo más ampliamente exenta de azufre. Pero un contenido en azufre puede causar desventajas graves; por ejemplo pueden presentarse inconvenientes al teñir, o las propiedades de los colorantes fijados en la fibra son empeoradas. El brillo y la estabilidad del hilado quedan intensamente disminuídos y las fibras son más o menos parduscas y desarrollan un olor desagradable.
- 10.

Ahora bien, el presente procedimiento hace posible desulfurar de un modo sencillo y eficaz las fibras de celulosa regenerada que aún presentan un contenido menor o mayor de azufre, por ejemplo también aquéllas que no hayan sido desulfuradas del todo, de modo que después están prácticamente libres de azufre. El procedimiento se refiere a la desulfuración de fibras no teñidas o sólo teñidas en la masa, de celulosa regenerada, caracterizándose porque las fibras son tratadas en ausencia de medios de encolado en un baño acuoso que contiene:

- 15.
20. a) un dispersante no afín para la fibra y un compuesto peroxídico, o
- b) un dispersante no afín para la fibra y un agente formador de complejos, o
- c) un dispersante no afín para la fibra, un compuesto peroxídico y un formador de complejos.
- 25.

El presente procedimiento no se extiende a las fibras que han sido teñidas, por ejemplo con colorantes directos, sino únicamente a fibras no teñidas o teñidas en la masa de hilar, por ejemplo con pigmentos finamente dispersados. El procedimiento, además, no comprende los tratamientos en los que cualesquiera medios son aplicados a la fibra y fijados sobre ésta. Por

30.

248278



- esta razón el tratamiento ha de tener lugar aquí en ausencia de medios de encolado, debiendo ser utilizados como dispersantes exclusivamente productos sin afinidad para la fibra celulósica, es decir, solamente los que en el tratamiento de la fibra en medio acuoso no se desarrollan en la fibra, tampoco a temperatura aumentada.
5. Los dispersantes a utilizar en el presente procedimiento, por lo demás, pueden ser seleccionados potestativamente, pudiendo ser por ejemplo anionactivos o no ionógenos.
10. Entre los dispersantes anionactivos resultan particularmente bien apropiados los ácidos bencimidazolsulfónicos que presentan uno, o preferentemente, dos grupos de ácido sulfónico, en posición 2 un radical hidrocarburo alifático de peso molecular más elevado, por ejemplo un radical alkilo no ramificado con 15 a 20 átomos de carbono, y en un átomo de nitrógeno del anillo imidazólico un radical aralkilo, preferentemente un radical bencilo. Como ejemplo de un compuesto de esta naturaleza se menciona la sal sódica del ácido 2-heptadecil-N-bencil-bencimidazoldisulfónico.
15. Como dispersantes no ionógenos entran en consideración ante todo, éteres poliglicólicos, por ejemplo los que pueden ser obtenidos por acumulación de óxido de etileno a alcoholes de peso molecular más elevado o aminas. Como particularmente eficaces se muestran los éteres poliglicólicos de 1-oxi-4-alkil-bencenos como 1-oxi-4-butil-, -4-amilo-terciario-, -4-hexil-, -4-octil- o -4-nonilbenceno. Aquí se indica a título de ejemplo el éter poliglicólico del 1-oxi-4-nonilbenceno con aproximadamente 9 grupos  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ .
20. Según las formas de realización a) y c) del presente procedimiento, el baño de tratamiento contiene un compuesto
- 25.
- 30.

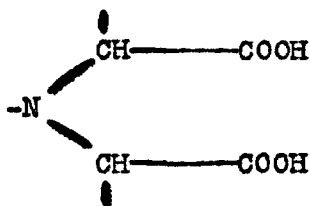


243273

5. peroxídico. Por tal compuesto han de entenderse aquéllos que son apropiados para ceder peróxido de hidrógeno en medio acuoso, o sean, por ejemplo peróxidos alcalinos como peróxido sódico o potásico, percarbonatos alcalinos, perboratos alcalinos y, en primera línea, el propio peróxido de hidrógeno, además también mezclas de formación de las que se originan peróxidos.

En general es conveniente adicionar a los baños de tratamiento que contienen peróxido, aún un estabilizador para el compuesto peroxídico, por ejemplo un poco de amoníaco.

10. Si se opera en el presente procedimiento con arreglo a la forma de realización b) o c), entonces el baño de tratamiento contiene un formador de complejos. Por ello ha de entenderse aquí un compuesto hidrosoluble que es apto para formar un complejo hidrosoluble estable con iones de metal pesado. Como formadores de complejo entran en cuenta sales de aniones inorgánicos que forman complejos, como cianuros, sulfocianuros, polimetafosfatos, etc. Se aplica preferentemente como formadores de complejos, compuestos orgánicos que contienen, en la forma de ácido, por lo menos una vez la agrupación

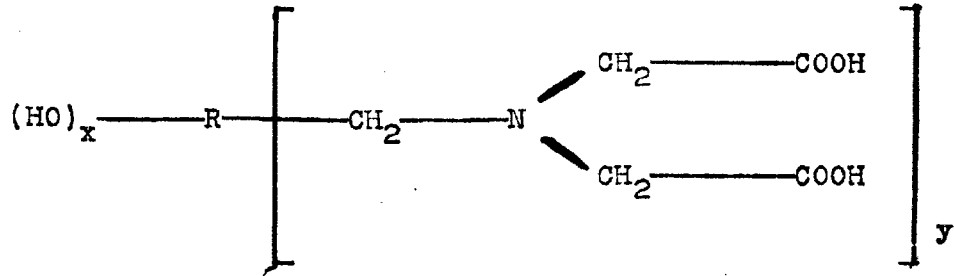


20. Se cita a título de ejemplo sales de metales alcalinos y amónicas del ácido iminodiacético, ácido metiliminodiacético, ácido antranílico-N,N-diacético, ácido uramildiacético, ácido aminomalónico-diacético, ácido C-fenilnitrilotriacético, éter diamino-dietil-glicólico-tetraacético, ácido ciclohexan-1,2-diamino-tetraacético; además las correspondientes sales de ácidos iminodicarboxílicos de fórmula general

25.



24 3 2 7 3



en la que significa:

R un radical, eventualmente substituído ulteriormente, de la serie bencénica,

x un número entero no mayor que 3, e

5. y un número no mayor que 2, y

particularmente la sal trisódica del ácido nitrilotriacético, así como la sal tetrasódica del ácido etilendiamintetraacético.

10. En la selección de las materias a utilizar según la invención las combinaciones siguientes se han mostrado como bien eficaces:

Forma de realización a)

1) Como dispersante un compuesto imidazólico de la composición antes indicada,

15. peróxido de hidrógeno como compuesto peroxídico.

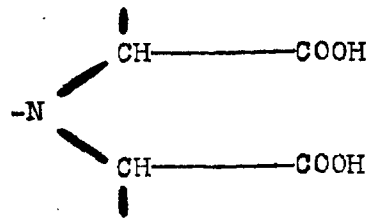
2) Como dispersante un éter poliglicólico de un 1-oxi-4-alkilbenceno,

peróxido de hidrógeno como compuesto peroxídico.

Forma de realización b)

20. Como dispersante un compuesto imidazólico de la composición antes reseñada,

como formador de complejos un compuesto que presenta en forma del ácido libre por lo menos una vez la agrupación atómica



243273

Forma de realización c)

- 1) Dispersante como antes bajo a) 1),  
peróxido de hidrógeno,  
formador de complejos como antes bajo b)
- 5. 2) Dispersante como antes bajo a) 2),  
peróxido de hidrógeno,  
formador de complejos como antes bajo b).

Los baños de tratamiento desde luego pueden contener, en el presente procedimiento, también más de un dispersante, más de un compuesto peroxídico y/o más de un formador de complejos.

10.

Las cantidades de las materias para la desulfuración presentes en los baños de tratamiento pueden oscilar dentro de amplios límites. Generalmente entran en consideración ventajosamente cantidades de aproximadamente 0.1 a 10 partes de dispersante, 0.5 a 10 partes de compuesto peroxídico, 0.1 a 10 partes de formador de complejos en 1000 partes en volumen de baño de tratamiento, si el tratamiento es llevado a cabo con una de las proporciones de baño usuales para los procedimientos de ennoblecimiento textil de 1:20 a 1:50. Como es natural, las cantidades y concentraciones son adaptadas ventajosamente al contenido en azufre de las fibras, de manera que por una parte está presente suficiente materia activa para una desulfuración prácticamente completa, pero que por la otra se evita excesos innecesarios.

15.

20.

25.

Las composiciones de baño óptimas pueden ser determinadas fácilmente en los casos individuales mediante ensayos pre-



248273

vios. Al efecto rinde buenos servicios el método siguiente, puesto que permite verificar de modo seguro y con suficiente exactitud, si un material fibroso de celulosa regenerada contiene prácticamente nada, relativamente poco, o mucho azufre.

5.

A una solución 2-n de hidróxido sódico se adiciona acetato de plomo suficiente para que el precipitado blanco que se origina al principio pase otra vez en disolución. Esta solución es diluída con agua destilada a cuatro veces su volumen.

10.

En la solución así obtenida es hervida durante 5 minutos una muestra del material fibroso a examinar con respecto a su contenido en azufre, seguidamente secada, enjuagada con agua fría y secada. Cuanto más oscura es la coloración del material fibroso así examinado, tanto más grande es su contenido en azufre.

15.

El tratamiento según a), b) o c) se efectúa ventajosamente a temperatura moderadamente aumentada, por ejemplo entre 40 y 60° y la duración de tratamiento convenientemente es de aproximadamente 10 a 90 minutos.

20.

El presente procedimiento puede ser llevado a cabo en el transcurso de la elaboración de las fibras, por ejemplo después de una primera desulfuración con los medios usuales como sulfito sódico, o en lugar de una desulfuración de esta naturaleza. Pero de ninguna manera está ligado a la elaboración, sino que se muestra como valioso, ante todo, cuando el material fibroso acabado, que ha podido haber estado almacenado durante un

25.

tiempo más breve o más largo y que ya no se encuentra en el sitio de su producción, sino que se encuentra en disposición para su empleo ulterior, por ejemplo en una tintorería, presente un contenido en azufre no deseado. En este caso es recomendable, por lo demás, preenjuagar las fibras antes de la desulfuración

30.

con agua caliente. Después de la desulfuración según el presente procedimiento es recomendable un breve enjuagado con agua



248273

2

fría o caliente.

En la descripción anterior, en los ejemplos siguientes y en las reivindicaciones de patente, en tanto que no se indique otra cosa, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

5.

E J E M P L O 1.

Hilo o trozo de seda artificial de viscosa que presenta aún un contenido esencial en azufre, lo cual se manifiesta por el hecho de que en el examen con acetato de plomo, antes descrito, adopta una coloración gris que tira a pardo, es tratado a la proporción de baño de 1:30 según una de las prescripciones de la Tabla siguiente:

10.

	2-heptadecil-N-bencil-bencimidazol-disulfonato sódico g/l	Producto de transposición de 1 mol de 1-oxi-4-nonil benceno y 9 moles de óxido de etileno g/l	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> g/l	NH <sub>3</sub> g/l	Temperatura °C	Tiempo minutos
1	1	-	5	0.5	50	30
2	-	1	5-10	-	50	30
3	-	1	5	0.5	50	20



243273

El material así tratado es enjuagado con agua fría, en caso de necesidad avivado y seguidamente secado. En el examen con acetato de plomo indicado, queda prácticamente incoloro, pudiendo ser teñido de modo igualado mediante colorantes directos.

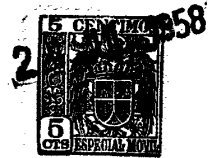
EJEMPLO 2.

Se trata hilo de seda artificial de viscosa de la calidad indicada en el ejemplo 1, durante 30-60 minutos a 45° a proporción de baño de 1:30 en un baño que contiene 2 partes de 2-heptadecil-N-bencil-bencimidazoldisulfonato sódico y 1 parte de sal tetrasódica del ácido etilendiamintetraacético por cada 1000 partes en volumen. Seguidamente es enjuagado con agua fría y secado. El hilo así tratado queda prácticamente incoloro en el examen con respecto a azufre mediante acetato de plomo.

EJEMPLO 3.

Se trata hilo de seda artificial de viscosa de la calidad indicada en el ejemplo 1, a proporción de baño de 1:30 según una de las prescripciones de la tabla siguiente

	2-heptadecil-N-bencil-bencimidazol-disulfonato sódico g/l	Producto de transposición de 1 mol de 1-oxi-4-nonil benceno y 9 moles de óxido de etileno g/l	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> g/l	NH <sub>3</sub> g/l	Sal tetrasódica del ácido etilendiamintetraacético g/l	Temperatura °C	Tiempo Minutos
1	-	0.5 a 2	2.5	0.5	0.5-1	50	30
2	-	1	5-10	1	0.5	50	30
3	-	2	10	2	1	45 a 60	30 a 60
4	2	-	10	2	1	45 a 60	30 a 60



248273

E J E M P L O 4.

Se trata hilo de seda artificial de viscosa de la calidad indicada en el ejemplo 1, durante 30 minutos a 50° a proporción de baño de 1:30 en uno de los baños indicados a continuación bajo a) - i). Todos los baños contienen las cantidades de substancia indicadas en 1000 partes de agua:

- 5. a) 1 parte de producto de transposición de 1 mol de 1-oxi-4-nonilbenceno y 9 moles de óxido de etileno  
5 partes de perborato sódico
- 10. b) 1 parte de producto de transposición de 1 mol de 1-oxi-4-nonilbenceno y 9 moles de óxido de etileno  
5 partes de peróxido sódico
- c) 1 parte de producto de transposición de 1 mol de 1-oxi-4-nonilbenceno y 9 moles de óxido de etileno
- 15. 5 partes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
1 parte de NH<sub>3</sub>  
0.5 parte de sal trisódica del ácido trinitriloacético
- d) 1 parte de producto de transposición de 1 mol de 1-oxi-4-nonilbenceno y 9 moles de óxido de etileno
- 20. 5 partes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
1 parte de NH<sub>3</sub>  
1 parte de polifosfato trisódico
- e) 5 partes de N-oleil-N-metil-aurina (sal sódica)  
5 partes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- 25. 1 parte de NH<sub>3</sub>
- f) 1 parte de dodecilbencensulfonato sódico  
5 partes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
1 parte de NH<sub>3</sub>
- g) 1 parte de 2-heptadecil-N-metil-bencimidazolsulfonato sódico
- 30. 5 partes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

243278



- 1 parte de  $\text{NH}_3$
- h) 1 parte de laurilsulfonato sódico
- 5 partes de  $\text{H}_2\text{O}_2$
- 1 parte de  $\text{NH}_3$
- i) 1 parte de jabón
- 5 partes de  $\text{H}_2\text{O}_2$
- 1 parte de  $\text{NH}_3$ .

5.

El hilo, después de este tratamiento, es enjuagado con agua fría y secado. En el examen con respecto a azufre, mediante acetato de plomo se muestra que el azufre primitivamente presente a quedado eliminado amplia hasta prácticamente por completo.

10.

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

15.



243273

N O T A

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas números 48.867 del 26 de Julio de 1957 y 58.330 del 15 de Abril de 1958, existiendo en ellas unidad de invención.

5. 1. Procedimiento para la desulfuración de fibras no tenidas o sólo teñidas en la masa, a base de celulosa regenerada, caracterizado porque se trata las fibras en ausencia de medios de encolado en un baño acuoso que contiene
10. a) un dispersante no afín a la fibra y un compuesto peroxídico, o
- b) un dispersante que no presenta afinidad para la fibra y un formador de complejos, o
- c) un dispersante que no presenta afinidad para la fibra, un compuesto peroxídico y un formador de complejos.
15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el baño de tratamiento contiene como dispersante un ácido bencimidazolsulfónico que presenta un radical hidrocarburo alifático de peso molecular más elevado en posición 2, y un grupo aralkilo en un átomo de nitrógeno del anillo de imidazol.
20. 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el baño de tratamiento contiene como dispersante 2-heptadecil-N-bencil-bencimidazol-disulfonato sódico.
25. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el baño de tratamiento contiene como dispersante un éter poliglicólico de un 1-oxi-4-alkilbenceno.

243273

24



5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el baño de tratamiento presenta como dispersante un éter poliglicólico del 1-oxi-4-nonilbenceno con aproximadamente 9 grupos CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-.

5.

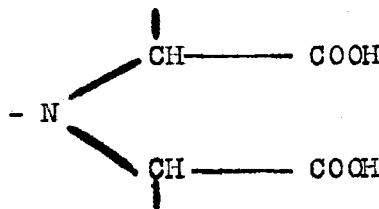
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el baño de tratamiento presenta la composición según la reivindicación 1 a) o 1 c) y porque contiene como compuesto peroxídico peróxido de hidrógeno.

10.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el baño de tratamiento contiene un estabilizador para peróxidos, preferentemente amoníaco.

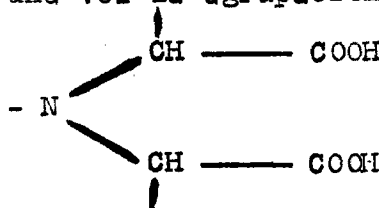
15.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el baño de tratamiento presenta la composición según la reivindicación 1 b) y porque contiene como formador de complejos un compuesto que, en forma del ácido libre, presenta a lo menos una vez la agrupación atómica



20.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 y 5, caracterizado porque el baño de tratamiento presenta la composición según la reivindicación 1 c) y porque contiene como formador de complejos un compuesto que, en forma del ácido libre, presenta por lo menos una vez la agrupación atómica





243273

243

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 y 9, caracterizado porque el baño de tratamiento contiene como formador de complejos la sal tetrasódica del ácido etilendiaminotetraacético.

5.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el tratamiento tiene lugar a temperatura moderadamente aumentada, preferentemente entre 40 y 60°.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la duración del tratamiento es de 10 a 90 minutos.

10.

13. Procedimiento para la desulfuración de fibras de celulosa regenerada.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de catorce hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

15.

Madrid, a 24 de Julio de 1958.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

JOSE ISERN MINALLIS

P. P.

Tr: jpt  
mr.