

JE.



P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

a favor de

LA SEDA DE BARCELONA, S. A., de nacionalidad española,
domiciliada en Avda. José Antonio Primo de Rivera, nº 654,
BARCELONA,

por:

"Mejoras en la producción de estructuras de celulosa re-
generada".

=====
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 estructuras de celulosa regenerada y más concretamente
tiene por objeto unas mejoras en el procedimiento corrien-

27 JUN



te o usual seguido en la obtención de estructuras moldeadas de celulosa regenerada como p.e. filamentos, fibras, cintas y similares, mediante extrusión de la viscosa en un baño ácido de hilatura.

5 Es conocido que, la adición de ciertos aldehidos de bajo peso molecular, preferiblemente formaldehido, a los baños ácidos de hilatura empleados para la coagulación y regeneración de filamentos por el procedimiento viscosa, permite aumentar el estiraje de los filamentos durante su hilatura y, por tanto, mejorar la tenacidad del producto acabado. Un procedimiento de este tipo, empleando formaldehido, se describe en la patente española número 171.517 de N.V.O. Research.

15 Aunque es muy deseable el uso de formaldehido en el baño de hilatura desde el punto de vista de una mejora de la calidad de los productos de celulosa regenerada obtenidos, surgen serias dificultades cuando la hilatura se continúa por un largo periodo de tiempo, como se da el caso en la práctica comercial del proceso. Después de algunas horas de hilar, empieza a precipitar en el baño un producto duro cristalino.

20 Estos depósitos duros y cristalinos no hay que confundirlos con la formación de lodos debidos a los sulfuros metálicos, tritioarbonatos metálicos, azufre libre, etc., que tiene lugar en la mayoría de los baños de hilatura de viscosa. Estos lodos causan algunas dificultades que pueden ser vencidas por medio de métodos conocidos. El producto duro y cristalino que se deposita en los baños de hilar que contienen formaldehido, se forma en las paredes de las conducciones del baño y en otras partes que

25

30



están en contacto con el baño, al continuar la hilatura, estos depósitos duros llegan a obturar las conducciones del baño, siendo muy difícil, y algunas veces casi imposible, su separación. Por ello, los procedimientos de este tipo no son comercialmente satisfactorios, a menos que se encuentren medios para reducir dicho inconveniente.

Las mejoras introducidas por la presente patente tienen por objeto evitar la formación de depósitos cristalinos en los baños de hilar que contengan aldehidos, en la obtención de estructuras de celulosa regenerada.

Dichas mejoras consisten en poner el baño de hilar que contiene formaldehido, en contacto con carbón activado. Preferiblemente, el baño se hace circular de forma continua a través de un lecho de carbón activado, empezando dicha circulación del baño al cabo de una hora, más o menos, de haber empezado la operación de extrusión.

Se ha encontrado que los depósitos cristalinos, están formados principalmente de tritiano. Aparentemente, el sulfuro de carbono y la sosa cáustica reaccionan para formar tritio carbonato sódico y algo de sulfuro sódico. Luego, estos compuestos reaccionan con el ácido sulfúrico del baño de hilar para formar sulfuro de hidrógeno y ácido tritio carbónico, descomponiéndose este ácido en sulfuro de hidrógeno y sulfuro de carbono. Aunque ya es sabido que el sulfuro de hidrógeno y el formaldehido reaccionan en solución ácido para formar hidroximetil mercaptano, parece ser que luego este compuesto se condensa formándose tritiano. También se cree que el ácido tritio carbónico reacciona con el formaldehido para formar tritio carbonato de bis-metilol, el cual se descompone formándose tritiano. Al for-

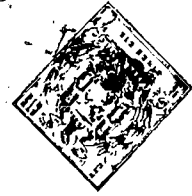
27 JUN 1951

marse dicho tritiano, precipita en forma de depósitos
 cristalinos. Mientras que estas reacciones parecen ser
 las principales que dan origen a la formación de depósi-
 tos cristalinos, pueden tener lugar igualmente otras reac-
 5 ciones que aumentan estos depósitos. En cualquier caso,
 la utilización de carbón activado, según las mejoras de la
 presente patente, evita la formación de dichos depósitos
 cristalinos, como puede verse por los siguientes ejemplos,
 los cuales solo se considerarán como ilustrativos y en
 10 ningún modo limitativos.

EJEMPLO 1.

Una viscosa con un contenido de un 6,0% de ce-
 lulosa y un 6,5% de álcali total, calculado como hidróxi-
 do sódico, se preparó de la forma corriente empleando un
 15 60% de bisulfuro de carbono, sobre el peso de la celulosa
 seca. La extrusión de dicha viscosa se efectuó en un ba-
 ño de hilar que contenía un 10% de ácido sulfúrico, 17,5%
 de sulfato sódico, 9,5% de sulfato de zinc y 0,7% de for-
 maldehído; la temperatura del baño era de 55°C. El tra-
 20 yecto del hilo a través del baño era de 100 cm. y el esti-
 raje fué de un 165% en un segundo baño ácido diluido, a
 la temperatura de 94°C. La tenacidad del hilo, que tenía
 un título de 1100 den; después de lavado y secado, fué de
 4,85 g/den. Continuando la hilatura se observó la forma-
 25 ción en el baño, de un depósito duro cristalino (principal-
 mente de tritiano) al cabo de unas 24 horas. En este en-
 sayo la cantidad total de baño era aproximadamente de unos
 80 kg. y éste circulaba continuamente en la forma usual.

Este ensayo se repitió con la variante de que el
 30 baño de hilar circulaba continuamente a través de un lecho



de carbón activado de 14 x 20 mallas. El lecho de carbón era de un grueso de 80 cm. y estaba contenido en una columna vertical de 10 cm. de diámetro, en la que era sostenido por un disco perforado recubierto con un tejido plástico de un polímero de cloruro de vinilideno. Un disco similar igualmente recubierto, estaba dispuesto sobre el lecho a fin de aprisionar el carbón y evitar que flotara en el baño. El baño era conducido en sentido ascendente a través de la columna, en una proporción de unos 400 g. por minuto. Al cabo de unas 48 horas de hilatura continua no se observó la formación de depósitos de titiano. El estiraje fué de un 170% y la tenacidad del hilo obtenido era de 4.88 g/den.

Cuando deja de añadirse formaldehído al baño de hilar, la hilatura continua es ya imposible a un estiraje de 117%.

EJEMPLO 2.

En este ejemplo, la composición del baño de hilar durante la extrusión, se duplicó a fin de ensayar la efectividad del carbón activado bajo condiciones variadas. Para ello se preparó una solución que contenía tritio carbonato sódico y sulfuro sódico en una concentración aproximadamente igual a la encontrada en la viscosa, p.e. 0,61% de tritio carbonato sódico y 0,19% de sulfuro sódico. La solución de tritio carbonato se preparó siguiendo el procedimiento general descrito por "Weeldenberg, Rec. Tran. Chim. 47.496 (1928)". Se añadió un exceso de sulfuro de carbono a una solución de hidróxido sódico 2,5 N y la mezcla se agitó durante 24 horas a la temperatura ambiente. El exceso de sulfuro de carbono se separó burbujeando ni-

26 8996

27 JUN



trógeno a través de la solución y ésta, que contenía un 5,7% de tritio carbonato sódico, se diluyó con agua hasta una concentración de 0,61%. El sulfuro sódico añadido a esta solución fué el necesario para que su concentración fuera de un 0,19%. 50 partes en peso de esta solución, se añadieron a 910 partes en peso de baño de hilar que contenía 10,0% de ácido sulfúrico, 17,5% de sulfato sódico, 9,5% de sulfato de zinc y 0,75% de formaldehído, y cuya temperatura era de 55°C. El baño se mantuvo a 55°C durante 24 horas. Al final de la primera hora se añadió carbón activado a 3 muestras iguales en cantidades de 3, 10 y 50 gramos respectivamente. Al cabo de unas 24 horas, en una muestra que no contenía carbón activado, se produjo un precipitado copioso de tritiano. En la muestra que contenía 50 g. de carbón activado no se produjo precipitación, mientras que las que contenía 3 y 10 g. de carbón activado se produjo un ligero precipitado.

EJEMPLO 3.

50 gramos de una solución de subproductos del azufre, preparada en el Ejemplo 2, se añadieron a 910 grs. de baño de hilatura a 55°C igual al descrito en dicho Ejemplo 2. La muestra se mantuvo durante 1 hora y luego se pasó a través de una columna que contenía 100 g. de carbón activado. Luego se mantuvo la muestra a 55°C durante 24 horas. No se observó ningún precipitado.

EJEMPLO 4.

50 gramos de carbón activado se añadieron a una de dos muestras de baño que contenía formaldehído. Las dos muestras, que se tomaron del mismo baño y contenían idénticas cantidades de formaldehído, se mantuvieron a



55°C durante 24 horas, determinándose la concentración de formaldehído al cabo de este periodo. La muestra tratada con carbón activado contenía 0,59% de formaldehído al fin de este periodo de 24 horas, mientras que la otra muestra contenía un 0,61% de formaldehído. Esto indica la extremadamente pequeña absorción de formaldehído por el carbón.

Como se habrá visto en los ejemplos precedentes puede evitarse la formación de depósitos cristalinos duros, consistentes en su mayor parte en tritiano, en los baños ácidos que contengan formaldehído y que se encuentren expuestos al sulfuro de hidrógeno y/o al ácido tritiocarbónico, poniendo el baño en contacto con carbón activado y después de haber sido expuesto al sulfuro de hidrógeno y/o al ácido tritiocarbónico, lo cual se lleva a cabo de forma conveniente pasando el baño a través de una columna de carbón activado, o alternando columnas de carbón (recargando la columna de carbón agotada), o de cualquier otra manera conveniente.

Se cree que el carbón separa el compuesto precursor del tritiano, el hidroximetilmercaptano, que se forma rápidamente cuando el formaldehído se expone a la acción del sulfuro de hidrógeno o del ácido tritiocarbónico, evitando de esta manera la formación de tritiano. Sorprendentemente la cantidad de formaldehído absorbido por el carbón es prácticamente despreciable.

Preferiblemente el baño ácido se pone en contacto con el carbón activado pasada 1 hora de su exposición al sulfuro de hidrógeno o al ácido tritiocarbónico. No obstante, en algunos casos se pueden lograr resultados sa-



tisfactorios aunque el tratamiento con carbón se retarde hasta 4 o más horas, dependiendo ello de la temperatura y de otras condiciones reinantes.

5 La cantidad de carbón, en relación con el volumen de baño ácido, requerido para obtener resultados efectivos, variará dependiendo de la cantidad de formaldehído, sulfuro de hidrógeno o ácido tritiocarbónico presentes, así como de la finura del carbón y de otras condiciones. Se ha comprobado, no obstante, que aunque cantidades pequeñas de carbón activado evitarán la formación de menores 10 cantidades de depósitos cristalinos, se prefieren cantidades de unos 100 g. de carbón por cada 5 kg. de baño de hilatura, a fin de eliminar estos depósitos durante un uso prolongado.

15 Cualquiera de los baños de hilatura de rayón viscosa comunes en la industria pueden usarse conjuntamente con el procedimiento de la presente patente, como p.e. los baños corrientes que contienen de 4 a 12% de ácido sulfúrico, y de 5 a 25% de sulfato sódico, pudiendo también 20 contener cualquier otro ingrediente como p.e. sulfato magnésico, sulfato de zinc, sulfato de hierro, glucosa, etc.

N O T A

Se reivindica como objeto de esta patente:

25 1) Mejoras en la producción de estructuras de celulosa regenerada por extrusión de la viscosa en un baño ácido que contenga formaldehído, caracterizadas por poner el baño ácido que contiene formaldehído en contacto con carbón activado, a fin de separar del baño los productos



26 89 96

disueltos que forman depósitos cristalinos duros, constituidos en su mayor parte por tritiano.

5 2) Mejoras en la producción de estructuras de celulosa regenerada según la reivindicación 1, caracterizadas en que el baño ácido que contiene formaldehído se pone en contacto con carbón activado, haciendo circular continuamente el baño a través de un lecho de carbón activado.

10 3) Mejoras en la producción de estructuras de celulosa regenerada según las reivindicaciones anteriores, caracterizadas en que la circulación empieza transcurridas 4 horas después de empezar la extrusión.

15 4) Mejoras en la producción de estructuras de celulosa regenerada según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas en que la circulación empieza transcurrida 1 hora después de empezar la extrusión.

5) Mejoras en la producción de estructuras de celulosa regenerada.

20 Esta memoria consta de nueve páginas escritas por una sola cara.

BARCELONA, 27 JUN 1961

~~JOSE
P. P.~~