

3 OCT. 1963



MEMORIA DESCRIPTIVA

Que se presenta para unir a la solicitud

DE

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

formulada el día 27 de mayo de 1.963

con el núm. 288.427

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de TEIJIN LIMITED, entidad japonesa, establecida en Nº 53, 1-chome, Edobori, Nishi-ku, Osaka, Japón, por:

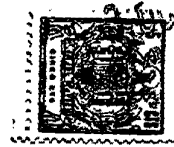
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FIBRAS DE  
CELULOSA REGENERADA DE VISCOSA"

-----  
Este invento se refiere a la preparación de fibras de celulosa regenerada de viscosa, dotadas de excelentes propiedades. Mas particularmente; el invento se refiere a la preparación de fibras cortadas de elevada resistencia, que son extraordinariamente resistentes al esfuerzo ejercido en dirección al eje de la fibra, y al ejercido en dirección perpendicular al eje de la fibra.

Hasta la fecha, las fibras cortadas manufacturadas industrialmente son de muy poca resistencia



288427



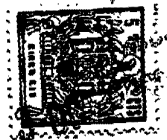
sistema de hilatura resultaba complicado y el coste del equipo, elevado.

Después de trabajos laboriosos de investigación, hemos hallado un procedimiento para producir celulosa regenerada de viscosa, que posee una resistencia en seco y en húmedo muy superior a la del algodón, y resistencia de nudo, satisfactoria; que posee condiciones para su aplicación industrial, desde el punto de vista de la economía.

El procedimiento de este invento está compuesto por la producción de celulosa alcalina con grado de polimerización relativamente elevado y estructura uniforme; es decir que la distribución del grado de polimerización es uniforme; y por tres grados ó etapas para preparar la viscosa de tal celulosa alcalina: a saber: el primer paso, es la adición de 0,15-0,3 % de polímero de óxido de alcoholeno ó un aducto de amina y óxido de alcoholeno, ó de una amida de ácido, a la solución de xantato preparada a partir de la celulosa alcalina, como se ha descrito: el segundo paso consiste en la coagulación de la viscosa, en un baño de hilado que contiene 0,005-0,3 % de una sal metálica divalente: y el tercer paso, en regenerar los filamentos comohilados que poseen un grado adecuado de regeneración, a través del segundo baño.

Como pulpas útiles para el presente proceso se utilizan, preferentemente, las que poseen un grado medio de polimerización, de 1.200 ó más. Por maceración ó empapado de la pulpa en alcali, triturado y envejecido de la misma, a temperatura inferior a los 20° C durante 10 horas, por lo menos, puede obtenerse celulosa alcalina de

288427



elevado grado de polimeración y uniforme distribución de la polimerización.

5 Cuando la mencionada celulosa alcalina es xantatada con, digamos por ejemplo, a más del 40 %, preferiblemente entre 40 y 70 %, de disulfuro de carbono, - debido a la uniforme distribución del grado de polimerización de la celulosa alcalina, se obtiene una viscosa - muy bien xantatada, que es fácilmente soluble en alcalí de concentración mas baja de la requerida para los anta-  
10 tos usuales ó en agua pura, y que, además, tiene una buena propiedad de dispersión.

En el proceso usual para la preparación de viscosa altamente polimerizada, siendo la viscosidad de - la viscosa muy elevada, resulta difícil su filtración industrialmente, la desaireación es insuficiente ó se dificulta la operación del hilado. Sin embargo, de acuerdo con  
15 el proceso de producción de viscosa arriba descrito y debido a que el estado de dispersión del xantato es muy - - bueno, puede obtenerse viscosa de viscosidad satisfactoria para el uso industrial, a pesar de su elevado grado de polimerización, evitándose los inconvenientes inherentes de los procesos usuales.

25 El quid de esta invención radica además de tal proceso para la producción de viscosa, en el concepto de adición de sustancias tales como óxido de alcohileno, - amida de ácido, aducto de amina y óxido de alcohileno etc., a la solución disolvente en la etapa de disolución de la - viscosa, preparando viscosa e hilando la misma.

30 Debido a que estas sustancias poseen, generalmente, propiedad activante de superficie, sirven para -

288427

30



mejorar el estado de dispersión del xantato en la solución alcalina. Además, a causa de su gran influencia, -  
junto con los subproductos en la viscosa sobre la permeabilización y difusión del ión de hidrógeno y del ión metálico divalente en el filamento al tiempo de hilar la viscosa, es posible ajustar opcionalmente los estados de coagulación y regeneración del flujo de viscosa, variando la cantidad de adición de tales sustancias.

Esto ha sido impracticable antes de ahora, aun cuando se deseaba: pero el proceso presente, hace posible el control, por primera vez.

Y el resultado óptimo con la mencionada viscosa puede obtenerse hilando la misma en un baño de hilado que contenga, por lo menos, 0,005 %, pero no mas de 0,3 % de una sal metálica divalente.

Cuando la cantidad de sal metálica es inferior a 0,005 %, apenas pueden reconocerse las ventajas -  
anteditas de las adiciones a la viscosa; sin embargo, cuando la cantidad excede del 0,3% el estado de hilado se hace muy inestable, y no puede realizarse la finalidad del invento.

Sin embargo, la cantidad de adición debe ajustarse, desde luego, a la temperatura del baño de hilado. A una concentración tan baja como la próxima a 0,005%, debe emplearse una temperatura relativamente baja; mientras que a una concentración elevada, próxima al 0,3 %, se requiere una temperatura superior a los 40°C. Esta es la causa por la que la temperatura del baño de hilado debe hallarse comprendida en el campo especificado de 20-45°C.

288427



Otra característica crítica del invento es un uso eficaz del segundo baño, además del precedente. Es decir, incluso en las condiciones óptimas de producción de viscosa y de baño de hilado, no puede esperarse la consecución de la finalidad de este invento, sin el uso del segundo baño.

Debido a que los filamentos como hilados que salen del baño de hilado no se encuentran todavía completamente regenerados, es de gran importancia la aplicación de un método conveniente para la regeneración ideal.

En el sistema usual de dos baños, el segundo baño ha sido previsto, únicamente, con el fin de ayudar a la regeneración de los filamentos, y no se ha prestado cuidado especial al proceso de formación de filamentos en el segundo baño.

Sin embargo, nosotros observamos el hecho de que las condiciones de regeneración en el segundo baño tienen una relación importante con la naturaleza del producto, y, han sido cuidadosamente examinadas las condiciones de temperatura y de concentración del segundo baño, para establecer condiciones específicas ajustadas para manifestar al máximo la capacidad inherente de los filamentos.

Mas abajo se describe una práctica general de acuerdo con el presente procedimiento.

Esta es, como se ha dicho anteriormente, partir de pulpa de un grado medio de polimerización, de 1200 ó más, preferiblemente, que se macera en alcalí, se tritura y se envejece durante 10 horas por lo menos, por debajo de 20°C, para obtener una celulosa alcalina de un grado medio elevado de polimerización y, además de distri-

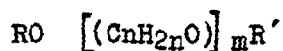
288427



bución uniforme de la polimerización.

La dicha celulosa alcalina es xantatada con 40 % ó más de disulfuro de carbono, por ejemplo, y el buen xantato resultante se disuelve en solución de -  
 5 . sosa cáustica diluida ó agua pura que contenga tales -  
 . adiciones como las que se indicarán más adelante, para  
 obtener una viscosa que contenga 4-8 % de celulosa; - -  
 3-6 % de alcalí; y 0,15-0,3 % de adixtivos. Como elemen  
 10 tos de adición pueden utilizarse óxido de alcoholeno, -  
 amida de ácido, y aducto de amina y óxido de alcoholeno.

Como óxidos de alcoholeno se eligen los de la fórmula general

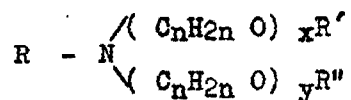


en donde R y R' se seleccionan del grupo consistente de -  
 15 . hidrógeno, grupos de alquilo ó alilo con más de 4 pero -  
 no más de 10 átomos de carbono y pueden ser iguales ó di  
 ferentes.

n es un entero positivo de 2-5 y m un ente-  
 ro positivo de 5-100.

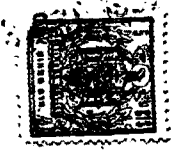
20 La amida de ácido puede ser representada por  
 la fórmula R-CONH<sub>2</sub>, en donde R es un grupo alquilo ó ali-  
 lo de 1-18 átomos de carbono.

Como aductos de amina de óxido de alcoholeno, pueden utilizarse los que tengan la fórmula siguiente



25 en donde R y R' se han seleccionado del grupo consistente -  
 en hidrógeno, grupos de alquilo ó alilo con más de 4, pero  
 no más de 10 átomos de carbono, y pueden ser iguales ó di-  
 30 ferentes.

288427



n es un entero positivo de 2-5, y

x + y es un entero positivo de 5-100, preferiblemente 5-20.

5. Junto a esto, la composición del baño de coagulación debe ser tal, que el baño no contenga mas de 5 % de ácido sulfúrico; no mas de 15 % de sulfuro sódico, y 0,005-0,3 % de una sal metálica divalente, tal como sulfato divalente de Zn, Ni, Co, Cd y Cr. La temperatura del baño de hilado debe mantenerse inferior a 45°.

10. Luego, los filamentos cuyo valor de regeneración antes de entrar en el segundo baño se ajusta a 40-60 %, - pasan a través de un segundo baño, a una temperatura superior a 80°C que contiene no mas de 1,5% de ácido sulfúrico y se arrojan con tensión.

15. Como se ha dicho anteriormente, mediante la práctica del proceso presente el estado de dispersión de la viscosa se hace muy bueno, y, en consecuencia, la formación del filamento en el momento del hilado se realiza de manera muy uniforme. Así, mientras en el pasado la viscosa de elevado grado de polimerización solamente era hilable a una velocidad de hilado muy baja, en este invento -  
20. la velocidad de hilado aumenta marcadamente, sin afectar de manera adversa a la calidad de los filamentos producidos.

25. La estabilidad del hilado permanece invariable con respecto al caso de hilado a baja velocidad.

EJEMPLO I.

30. Pulpa de madera con un grado de polimerización de 1200 fué macerada en una solución de sosa cáustica a - 18,5 %, a 20°C: fué comprimida 2,60 veces, triturada du-

288427



rante dos horas a 15° C y luego envejecida durante 13 horas a 15° C, para obtener celulosa alcalina, que tenga un grado de polimerización de 800, aproximadamente. A continuación se añadió 47 % de disulfuro de carbono, basado en el contenido de celulosa de la celulosa alcalina, y la celulosa alcalina fué xantatada durante 3 horas a 25° C, después de lo cual se disolvió, por tres horas a 10° C, en una solución alcalina diluida que contenía 15 dendrofenol, para obtener una viscosa con una concentración de celulosa de 5,0 %, una concentración de álcali de 2,9 %, una viscosidad de 380 poises y un valor  $\delta$  de 78.

Después de filtrar y desairear la viscosa, fué inmediatamente exprimida a través de una tobera de 5000 orificios de 0,06 mm de diámetro, en un baño de hilado a una temperatura de 20° C que contenía 0,03 % de sulfato de zinc, 3 % de ácido sulfúrico y 5,0 % de sulfato de sodio, tras lo cual los filamentos resultantes fueron arrollados en un rodillo de primer paso, con un estiraje de 0,75, y luego se la condujo a un segundo baño que contenía ácido sulfúrico en concentración de 1,0 % y a una temperatura de 90° C, donde el valor de la regeneración era de 55 %, seguido de arrollado cortado y refinado.

La velocidad de hilado en este tiempo fué de 30 metros por minuto.

Las propiedades de la fibra así obtenida aparecen resumidas en A en la tabla I. En la tabla, bajo B, se incluyen los valores de otras etapas de procedimiento completamente iguales a las del proceso de este invento, pero en las que para la preparación de la viscosa el material de pulpa utilizado fué el que, poseyendo un grado de

288427



polimerización de aproximadamente 800, no se realizó en-  
vejecimiento y el grado de polimerización del producto -  
se hizo aproximadamente igual al del presente invento. -  
C, en la tabla, corresponde a una preparación de la vis-  
cosa completamente igual al proceso de este invento, pe-  
ro en el que no se incorporaron aditivos durante la diso-  
lución. D, por otr parte, corresponde a aquel en que el  
paso de preparación de viscosa es idéntico al del inven-  
to, pero en el que el baño de hilado no contiene sal me-  
tálica divalente.

5

10

T A B L A I

288427

Denier	Resistencia en seco g/de.	Resistencia en humedo g/de	Alargamiento seco %	Alargamiento humedo %	Resistencia de nudo g/de.	Modulo inicial en humedo para el 5% de alargamiento g/de	Resistencia despues de tratamiento con solucio de sosa caustica g/de
A	1,23	4,50	3,23	12,0	2,51	1,41	3,03
B	1,37	3,96	2,89	10,3	1,83	1,23	2,60
C	1,35	3,37	2,36	9,8	1,51	0,93	2,14
D	1,42	3,48	2,53	9,2	1,37	1,05	2,23
E	1,47	4,03	2,91	11,4	2,12	1,02	2,50

288427



Además, E de la tabla, muestra las propiedades de la fibra en el caso en que la concentración de sulfato de zinc se hizo de 0,35 %. Es decir cuando la sal metálica del baño de hilado excede de 0,30 %, las propiedades de la fibra, particularmente su resistencia en seco, resistencia en húmedo y resistencia de nudo, -  
57  
descienden.

En el ejemplo 1, cuando la cantidad de aditivos a la viscosa excede del 0,3 %; por ejemplo, en el caso de 0,4 %, las propiedades de la fibra se hacen las siguientes y, por tanto, en lugar de producirse una mejora, las propiedades de la fibra descienden:

Denier	1,25
Resistencia en seco	4,01 g/de
15 Resistencia en húmedo	2,98 g/de
Alargamiento en seco	12,6 %
Alargamiento en húmedo	14,8 %
Resistencia de nudo	2,22 g/de
Módulo inicial en húmedo 20 para el 5% de alargamiento.	1,06 g/de
Resistencia en húmedo - después del tratamiento con solución de sosa cáustica al 5 %.	2,66 g/de

Ejemplo 2.-

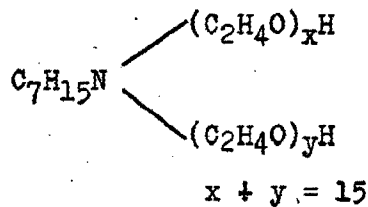
Una pulpa de madera, de grado de polimerización de 1400, se maceró en solución de sosa cáustica al 17,5 % durante 2,5 horas, a 20°C de temperatura, y luego se prensó a 2.65 veces: se desmenuzó ó trituró duran-

288427



te 2 horas a 20°C y se envejeció durante 10 horas a 20°C. Se obtuvo una celulosa alcalina con un grado de polimerización de 900. Luego, se añadió disulfuro de carbono, en cantidad del 55 % con respecto a la cantidad de celulosa en la mencionada celulosa alcalina, a dicha celulosa alcalina, para xantatarla. La xantatación se efectuó durante 4 horas a 30°C. Luego, durante la operación de disolución del xantato resultante en una solución alcalina diluida a 10°C durante 3 horas.

10



fué añadido a la solución, en una cantidad de 0,2 % a la viscosa, para producir una viscosa que poseía una concentración de celulosa de 4.6 %, una concentración de álcali de 2,4 %, una viscosidad de 410 poises y un valor gamma de 77.

15

La mencionada viscosa fué, inmediatamente después de su filtrado y desaereación, hilada en un baño de hilado de 25,0°C, que contenía 0,10 % de sulfato de zinc, 2 % de ácido sulfúrico y 3,0 % de sulfato de sodio, a través de una tobera que posee 3000 orificios de 0,05 mm de diámetro. Cuando el valor de regeneración del filamento hilados alcanzó a 50 %, los filamentos se condujeron a un segundo baño de 80°C con una concentración de ácido sulfúrico de 1,5 %; se regeneraron, arrollaron y refinaron.

20

25

La fibra resultante tiene un denier de 1,01; una resistencia en seco de 5,01 g/de: una resistencia hú-

30

288427



meda de 4,21 g/de: un alargamiento en seco de 11,3 %: un  
alargamiento en húmedo de 14,6 %, un módulo inicial en -  
húmedo para un alargamiento del 5% de 1,83 g/de, y una re-  
sistencia en húmedo después de tratamiento con solución de  
5. sosa caústica al 5 %, de 3,62 g/de, una resistencia de nu-  
do de 2,69 g/de. La velocidad de hilado empleada esta vez  
fué de 38,5 m/minuto.

10 Cuando se repitió el ejemplo 2 excepto -  
en que la cantidad de sulfato de zinc en el baño de hila-  
do se hizo 0,3 % y la temperatura del baño de hilado se  
elevó a 45°, el producto adquirió las propiedades siguien-  
tes. Además, la velocidad de hilado fué todavía elevada  
a 50 m/minuto:

	Denier	0,87
	Resistencia en seco	4,83 g/de
15	Resistencia húmedo	3,53 g/de
	Alargamiento seco	12,3 %
	Alargamiento húmedo	15,7 %
	Resistencia de nudo	2,60 g/de
20	Módulo inicial en húmedo para un alargamiento del 5 %.	1,49 g/de
	Resistencia en húmedo des- pués del tratamiento con solución de sosa caústica 25 al 5 %.	3,30 g/de

Esta solicitud que corresponde a la presen-  
tada en Japón, el día 28 de mayo de 1.962, bajo el número  
21.065/62, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vi-  
30 gente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

288427



- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento para la preparación de fibras de celulosa regenerada de viscosa que comprenden el preparar xantato de celulosa alcalina con un grado de polimerización relativamente elevado y con distribución uniforme de la polimerización, añadir y disolver en él 0,15-0,3 % (de la viscosa) de un polímero de óxido de alcoholeno, ó un aducto de una amina y óxido de alcoholeno ó una amida de ácido para hacer viscosa, hilar dicha viscosa en un baño de hilar que contiene 0,005-0,3% de una sal metálica divalente, y someter a tensión los filamentos resultantes, que tienen un valor de regeneración de 40 - 60%, en un segundo baño que tiene una temperatura de 80°C como mínimo y una concentración de ácido sulfúrico de no más de 1,5 %.

2.- Procedimiento de acuerdo con el punto 1 en el que, como dicha celulosa alcalina, se usa la obtenida por el proceso que comprende macerar en álcali pasta que tiene un grado medio de polimerización de 1.200 ó más, desmenuzar la celulosa alcalina resultante y envejecer la misma durante 10 - 20 horas a una temperatura no superior a 20°C.

3.- Procedimiento para la preparación de fibras de celulosa regenerada de viscosa.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que

288427

antecede y con los fines que se han especificado



Esta Memoria consta de dieciséis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

3 OCT. 1963

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Per 10/63

288427

P.C.

- 16 -