



10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	<b>460789</b>		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			<b>15 JUL 1977</b>		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	PV 76/22 032		16 de julio de 1.976		Francia.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08J; B29D; D01F		

54	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO DE CONFORMADO DE SOLUCIONES DE CELULOSA.

71	SOLICITANTE (S)
	RHONE-POULENC-TEXTILE.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	5, Avenue Perciet, 75008 Paris, Francia.

72	INVENTOR (ES)
	Henry RODIER.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO

Patente de Invención

Dt 3945.

La invención se refiere a un nuevo procedimiento de conformado de soluciones de celulosa y a los artículos, filamentos, fibras, filmes, membranas y hojas así obtenidos.

Una solicitud de patente depositada el mismo día que la presente solicitud por la solicitante se refiere a soluciones conformables de celulosa nativa en dimetil sulfoxido (DMSO) que contiene formaldehído en las que la celulosa presenta un grado de polimerización (DP) de al menos 400, siendo la concentración en celulosa de al menos 6 % en peso de celulosa por volumen de DMSO, estando comprendida la relación formaldehído/celulosa entre 0,2 y 2 en peso y siendo el contenido en agua inferior o igual a 5.000 ppm en peso.

D.C. JOHNSON, M.D. NICHOLSON y F.C. HAIGH en IPC Technical Paper series nº 5 han descrito la disolución de la celulosa del 1 % al 3 % en una mezcla DMSO/paraformaldehído y la extrusión de la solución obtenida a través de una jeringa en un baño de metanol para obtener una materia fibrosa. Tal procedimiento, partiendo de una solución de concentración muy baja en celulosa con extrusión por medio de una jeringa no es utilizable industrialmente evidentemente, ya que no conduce a una coagulación rápida compatible con un procedimiento de hilado en continuo ni a un gel capaz de soportar las tensiones de hilado y no conduce pues a fibras de propiedades convenientes.

La presente invención, por el contrario, se refiere a un procedimiento continuo industrial de fabricación de fibras de celulosa por vía química que permite la obtención de fibras de buenas propiedades textiles. Se refiere igualmente al conformado de otros artículos tales como filmes. Para mayor

comodidad en el texto que sigue, el término hilado será utilizado para el conformado de filamentos, fibras, membranas o filmes, y el término fibras o membranas será utilizado para comprender igualmente otros artículos conformados tales como membranas, filmes u hojas.

La invención se refiere a un procedimiento de obtención de fibras de celulosa de buenas propiedades por extrusión de una solución que contenga al menos 6 % en peso por volumen de celulosa en DMSO, conteniendo la citada solución formaldehído en una relación formaldehído/celulosa comprendida entre 0,2 y 2 en peso en un baño coagulante a base de agua y de DMSO y que contenga amoniaco o sales amoniacaes.

Para obtener fibras de buenas propiedades textiles, se prefiere generalmente partir de una celulosa de grado de polimerización de al menos 400 y preferentemente comprendido entre 400 y 1.100, aunque celulosas de DP más elevado pueden utilizarse igualmente.

La relación formaldehído/celulosa en la solución de celulosa en la mezcla DMSO/formaldehído debe estar comprendida entre 0,2 y 2 en peso.

Para esto se disuelve en caliente la celulosa, preferentemente nativa, previamente secada, en una mezcla de DMSO y formaldehído en cantidad tal que la relación formaldehído/celulosa sea de al menos 1 en peso y preferentemente comprendida entre 1 y 2, el DMSO debe contener preferentemente menos de 1.000 ppm de agua y tanto menos cuanto se trate de disolver celulosa de menos accesibilidad. Para mayor comodidad, se utiliza el formaldehído en forma de paraformaldehído.

Se sabe que la posibilidad de hacer entrar en reacción o de solvatar moléculas de celulosa está condicionada en

gran parte por la arquitectura en la cual se encuentran insertas las moléculas de celulosa en estado sólido.

Para caracterizar la facilidad de penetración de un reactivo en la textura de una celulosa, se hace generalmente  
5 mención de la noción de accesibilidad que depende de forma compleja de la longitud de las cadenas, del PD medio, de la dimensión de las zonas cristalinas y amorfas y de la estructura fibrilar que caracteriza la morfología de la fibra de celulosa considerada.

10 La relación formaldehído/celulosa, durante la disolución, depende en gran parte de la accesibilidad de la celulosa a disolver. Generalmente debe ser tanto más elevada cuanto menor sea la accesibilidad que presente la celulosa utilizada.

15 La disolución se efectúa en caliente por ejemplo entre 90 y 130°C aunque temperaturas inferiores o superiores puedan utilizarse igualmente según la accesibilidad de la celulosa a disolver.

20 La cantidad de celulosa disuelta es de al menos 6 % en peso por volumen de DMSO y puede ser mucho mayor por ejemplo 20 % y mayor siempre según la accesibilidad de la celulosa.

25 Se reduce a continuación la relación formaldehído/celulosa a un valor comprendido entre 0,2 y 2, por eliminación, si es necesario, del formaldehído libre o combinado con la celulosa por cualquier medio conocido tal como el arrastre por un gas anhidro, preferentemente inerte o la destilación bajo presión reducida, sin riesgo de formación de geles o de coagulación a condición no obstante de que la relación formaldehído/celulosa permanezca al menos igual a 0,2. Si es necesario  
30

se ajusta la cantidad de DMSO a su primer valor.

En el caso en que se utilice una celulosa de DP < 400, tal como la celulosa II que puede proceder de desechos, se puede utilizar una relación formaldehído/celulosa menos elevada en la disolución y suprimir así la operación de eliminación del formaldehído en exceso.

La composición del baño coagulante es de aproximadamente 25 a 60 % en peso de DMSO en la mezcla agua/DMSO a la cual se ha añadido al menos 1 g/l de esta mezcla de amoníaco o de una sal amoniacal, contada como NH<sub>3</sub>.

Como sal amoniacal se puede utilizar por ejemplo carbonatos, sulfatos o cloruros etc. . Pero en este caso es necesario utilizar concentraciones más elevadas que en el caso del amoníaco.

El amoníaco o las sales amoniacales destruyen el compuesto celulosa/formaldehído formado durante la disolución, con formación de hexametilén tetramina que puede ser eliminado del baño a continuación.

Cuando se utilizan sales diferentes de los carbonatos, es preciso igualmente neutralizar el baño.

El baño coagulante puede presentar cualquier temperatura deseada por encima o por debajo de la temperatura ordinaria.

Tras salida del baño coagulante, los filamentos pueden ser lavados eventualmente con agua antes del estirado.

Si se desea, se efectúa un estirado de los filamentos en una o varias veces, bien al aire, bien en agua hirviendo, bien sucesivamente en el uno y el otro. No obstante no es indispensable un estirado.

Los hilos de celulosa obtenidos presentan buenas propiedades mecánicas del mismo orden que las de los hilos de ce-

lulosa regenerada para empleos textiles. Pero su procedimiento de obtención es mucho más rápido y económico.

5 El procedimiento según la invención permite una coagulación rápida de los filamentos compatible con un procedimiento de hilado industrial y por tanto en continuo. Este procedimiento es tanto más interesante cuanto que las soluciones de celulosa en la mezcla de DMSO y formaldehído son difíciles de coagular en medios no disolventes.

10 Los ejemplos siguientes, en los que las partes y porcentajes estan expresados en peso, están dados a título indicativo para ilustrar la invención sin limitarla en modo alguno.

15 El número de partículas fibrosas por  $\text{cm}^3$  de solución se determina por examen al microscopio polarizante. El conteo se efectúa por observación de la solución introducida en una célula microscópica rectangular, con un aumento de 50X. Las partículas son contadas cuando su diámetro es superior o igual a 25 micras.

20 Por este método son contadas principalmente las fibras no disueltas que forman partículas fuertemente birrefringentes, solamente ligeramente hinchadas y cuya estructura interna se puede discernir en luz polarizada y algunos geles más o menos fuertemente hinchados, más o menos birrefringentes y cuya estructura interna se puede aún distinguir.

25 Según el número de partículas obtenidas  $N_p$  se clasifican las soluciones de la manera siguiente:

$N_p$ de	0 a 100	excelente
" "	100 a 200	buena
" "	200 a 400	buena a satisfactoria
"	superior a 400	mediocre.

30 Además de las partículas denominadas por este método,

5 las soluciones de celulosa pueden contener igualmente partículas muy fuertemente hinchadas o geles, prácticamente sin estructura interna detectable, de índice de refracción muy próximo al de el del medio circundante, y por tanto difícilmente detectable por el examen anterior.

10 La importancia de estos geles pueden ser apreciadas por medida del índice de apelmazado. Este índice se determina por filtración de la solución bajo presión constante de 2 bares a través de un medio filtrante compuesto de 3 conjuntos superpuestos, cada uno compuesto de una tela inox de 34 micras y de una tela inox de 0,610 mm de malla.

15 Se determina el tiempo de paso  $t_1$  que corresponde a  $120 \text{ cm}^3$  de solución y se mide el volumen que pasa  $V$  durante un tiempo 4 veces  $t_1$ . Después se calcula el índice de apelmazado:

$$I_c = \frac{100 V}{480}$$

Según el índice de apelmazado obtenido, se clasifican las soluciones de la manera siguiente:

20	$I_c$ de 100 a 90	excelente
	" " 90 a 80	muy buena
	" " 80 a 60	satisfactoria
	" inferior a 60	mediocre.

EJEMPLO 1

25 80 g de pasta al sulfato para viscosa de DP 450 al 6 % de humedad se secan y a continuación se introducen en  $1.000 \text{ cm}^3$  de DMSO con 500 ppm de agua que contienen 94 g de paraformaldehído al 96 % (relación formaldehído/celulosa: 1,20). La temperatura de la mezcla se lleva a  $130^\circ\text{C}$  en una hora bajo agitación lenta y a continuación se mantiene a  $130^\circ\text{C}$

durante 3 horas bajo agitación. La disolución de la celulosa, observada al microscopio polarizante, es total. La viscosidad de la solución es de 550 poises a 20°C.

5 El número de partículas no disueltas es de 90 y el índice de apelmazado de 87.

Esta solución se extruye a 25°C a través de una hilera de 200 orificios de 0,055 mm de diámetro en un baño coagulante a 25°C constituido por una mezcla agua/DMSO en la proporción 70/30 en peso a la cual se añaden 5 g/l de amoníaco.

10 Los filamentos efectúan un recorrido de 90 cm en este baño y a continuación se extraen por un órgano mecánico arrastrado positivamente sobre el cual los filamentos describen varias espiras.

15 Los filamentos sufren dos estirados sucesivos, entre diferentes pares de rodillos, el primero de 32 % al aire y el segundo del 20 % en agua hirviendo, la velocidad periférica del último par de rodillos es de 15 m/minuto.

A continuación se lavan con agua, se engrasan antes de recepción sobre bobina y se secan.

20 Presentan las características siguientes:

- título	3,7 dtex
- tenacidad en estado acondicionado	21,7 g/tex
- alargamiento en estado acondicionado	11,4 %
- tenacidad en húmedo	12,8 g/tex
25 - alargamiento en húmedo	13 %

#### EJEMPLO 2

30 Se parte de la misma solución que en el ejemplo 1 mantenida a 120°C en la que se hace borbotear nitrógeno seco igualmente a 120°C para devolver la relación formaldehído/celulosa a 0,25.

La solución, de viscosidad 590 poises a 20°C,  $N_p = 85$  y  $I_c = 84$ , se extruye a 30°C a través de una hilera de 200 orificios de 0,055 mm de diámetro en un baño coagulante a 30°C constituido por una mezcla agua/DMSO en la proporción 70/30 en peso, a la cual se añaden 1,7 g/l de amoniaco.

Tras un recorrido de 90 cm en este baño, los filamentos son extraídos por un órgano mecánico arrastrado positivamente, sobre el cual describen varias espiras.

A continuación son estirados como en el ejemplo 1 pero a un grado de 24 % al aire y de 21 % en agua hirviendo.

Tras lavado con agua, engrasado, recepción sobre bobina y secado, presentan las características siguientes:

- título	3,5 dtex
- tenacidad en estado acondicionado	21,5 g/tex
- alargamiento en estado acondicionado	11,8 %
- tenacidad en húmedo	12 g/tex
- alargamiento en húmedo	13,4 %

### EJEMPLO 3

Se opera como en el ejemplo 2, pero en un baño coagulante a 30°C constituido por una mezcla agua/DMSO en la proporción 70/30 pero al cual se añaden 39 g/l de amoniaco.

El estirado al aire es de un grado de 20 % mientras que el estirado en agua hirviendo es del 17 %.

Las características de los filamentos obtenidos son las siguientes:

- título	3,5 dtex
- tenacidad en estado acondicionado	21 g
- alargamiento en estado acondicionado	12 %
- tenacidad en húmedo	13 g/tex
- alargamiento en húmedo	13,5 %

EJEMPLO 4

5 Se parte de la misma solución que en el ejemplo 1 que se extruye a 30°C a través de la misma hilera en un baño coagulante a 30°C constituido por una mezcla agua/DMSO en la proporción 53/47 en peso a la cual se han añadido 3,5 g/l de amoniaco.

El estirado al aire se efectúa al grado de 23 % y el estirado en agua hirviendo al 15 %. La velocidad periférica sobre el último par de rodillos es de 14,5 m/minuto.

10 Las características de los filamentos son las siguientes:

- título	3	dtex
- tenacidad en estado acondicionado	20	g/tex
- alargamiento en estado acondicionado	13,5	%
15 - tenacidad en húmedo	12	g/tex
- alargamiento en húmedo	15	%

EJEMPLO 5

20 Se opera como en el ejemplo 1 pero a través de una hilera de 128 orificios de 0,05 mm de diámetro en un baño coagulante a 350°C constituido por una mezcla agua/DMSO en la proporción 70/30 en peso y que contiene 100 g/l de sesquicarbonato de amonio:  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

El estirado al aire se efectúa al grado de 36 % y el estirado en agua hirviendo al 10 %.

25 Los filamentos obtenidos presentan las características siguientes:

- título	2	dtex
- tenacidad en estado acondicionado	22	g/tex
- alargamiento en estado acondicionado	13	%
30 - tenacidad en húmedo	13	g/tex

- alargamiento en húmedo

15 %

EJEMPLO 6

5 80 g de pasta kraft blanqueada, de DP 1.050 al 6 % de humedad se secan y a continuación se añaden a 1.000 cm<sup>3</sup> de DMSO con 500 ppm de agua que contienen 94 g de paraformaldehído al 96 % (relación formaldehído/celulosa: 1,20).

Se lleva la mezcla a 130°C bajo agitación en una hora y a continuación se mantiene esta temperatura durante tres horas siempre bajo agitación.

10 Se hace borbotear, en la solución obtenida mantenida a 120°C, una corriente de nitrógeno seco a 120°C hasta rebajar la relación formaldehído/celulosa a 0,30.

La solución obtenida presenta una viscosidad de 2.100 poises a 20°C, un N<sub>p</sub> de 250 y un I<sub>c</sub> de 87.

15 Se extruye a 20°C a través de una hilera de 50 orificios de 0,8 mm de diámetro verticalmente en un embudo en el que se hace fluir de arriba hacia abajo, un baño coagulante a 17°C constituido por una mezcla agua/DMSO en la proporción 70/30 al cual se han añadido 5 g/l de amoníaco. La velocidad de hilado es de 50 m/minuto y el recorrido vertical de los filamentos es de 110 cm. A continuación los filamentos pasan sobre un órgano mecánico arrastrado positivamente, sobre el cual describen varias espiras y se lavan con agua a 20°C depositada sobre el citado órgano.

25 Tras engrasado y secado, los filamentos presentan las características siguientes:

- |  |          |
|--|----------|
| - título                               | 2,5 dtex |
| - tenacidad en estado acondicionado    | 15 g/tex |
| - alargamiento en estado acondicionado | 20 %     |
| 30 - tenacidad en húmedo               | 11 g/tex |

- alargamiento en húmedo

28 %.

EJEMPLO 7

La solución del ejemplo 1 se cuele sobre una placa de vidrio y se esparce por medio de una rasqueta.

5 La celulosa se precipita por medio de un baño coagulante a 30°C constituido por una mezcla agua/DMSO al 40 % de este último al cual se han añadido 5 h/l de amoníaco.

10 Se obtiene una película transparente, que se lava con agua fría para eliminar el disolvente, que se sumerge en una solución acuosa al 2 % de glicerol durante 15 minutos y que se seca sobre una placa a 50°C.

Se obtiene una película de 0,090 mm de espesor, transparente, límpida e incolora, que tiene un aspecto y características próximas a las del Celofán.

15 EJEMPLO 8

240 gramos de pasta al sulfato para viscosa de DP 450 secado a 110°C durante 12 horas se añaden a 2.472 gramos de DMSO y 288 gramos de paraformaldehído (relación paraformaldehído/celulosa 1,2). La temperatura de la mezcla se lleva a 130°C en 1 hora, bajo agitación lenta, a continuación se mantiene a 130°C durante 3 horas.

25 La disolución de la celulosa observada al microscopio polarizante es satisfactoria ( $N_p \simeq 150$ ). La viscosidad de la solución es de 1.200 poises a 20°C. La solución se filtra en frío sobre tela de níquel de 50 micras bajo 2 Kg/cm<sup>2</sup> de presión. Se hila a través de una boquilla (separación de labios: 14/100 mm) en un baño coagulante a 23°C constituido por una mezcla de agua/DMSO en la proporción 70/30 a la cual se han añadido 15 g/l de amoníaco.

30 Tras un recorrido de 13,5 cm en este baño (tiempo de

contacto: 4 segundos) el gel arrastrado mecánicamente se lava en agua a 60°C y a continuación en agua a temperatura ambiente.

Se seca sobre placa.

5 Se obtiene una película transparente de 18 micras de espesor. Su aspecto y sus características son próximas a las del Celofán.

La pérdida de anchura y el hinchamiento del gel son menores que en el procedimiento viscosa.

EJEMPLO 9

10 Se parte de la misma solución que en el ejemplo 6.

Se extiende esta solución sobre una placa de vidrio por medio de una rasqueta a mano, regulada para un espesor de 200  $\mu$  de filme líquido. A continuación se sumerge la placa de vidrio y el filme en un baño coagulante a 4°C constituido por 15 una mezcla de 60 partes de agua, 25 partes de DMSO y 20 partes de una solución acuosa al 30 % de NH<sub>3</sub>.

Se deja en el baño durante 5 minutos, a continuación se lava la película durante 1 hora en una corriente de agua destilada.

20 Se obtiene una membrana de 230  $\mu$  de espesor.

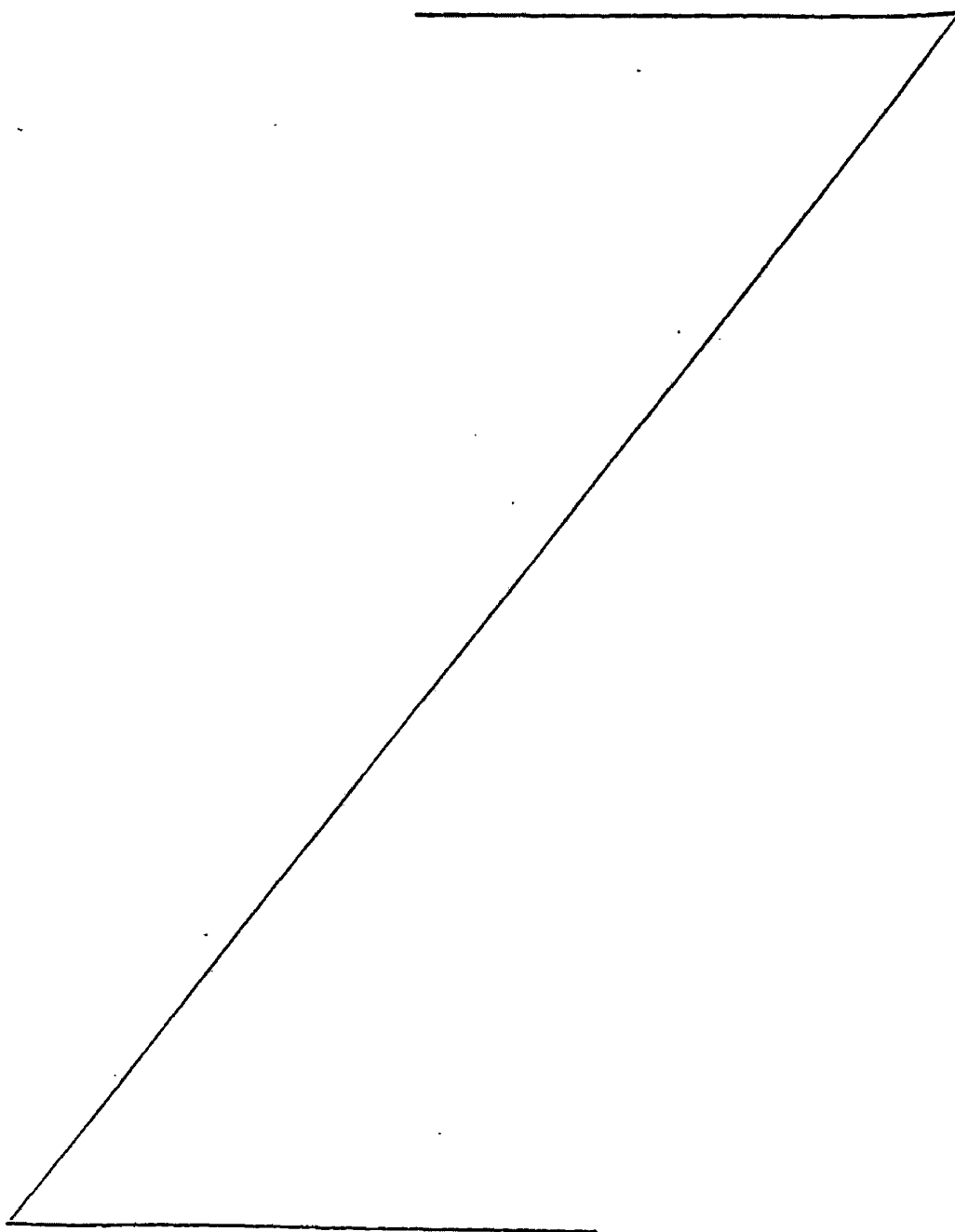
Se examinan sus propiedades de ultrafiltración bajo 2 bares de presión relativa por una parte por medio de agua pura y por otra parte por medio de una solución de 5 g de bovalbúmina de un peso molecular de 70.000 por litro de una solución 25 acuosa con 9 g/l de NaCl y se calcula el grado de rechazo con esta última solución por la fórmula:

$$\frac{\text{Concentración inicial} - \text{concentración del ultrafiltrado}}{\text{concentración inicial}} \times 100$$

30 Los caudales obtenidos son respectivamente de 230 l/día/m<sup>2</sup> para el agua pura y 222 l/día/m<sup>2</sup> para la solución sali-

na de bovalbúmina. El grado de rechazo es del 96 %.

5            Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento de conformado de soluciones de celulosa, caracterizado porque comprende extruir una solución que contiene al menos 6 % en peso por volúmen de celulosa en dimetilsulfóxido (DMSO), conteniendo la citada solución formaldehido en una relación formaldehido/celulosa comprendida entre 0,2 y 2 en peso, en un baño coagulante a base de agua y de DMSO y que contiene amoniaco o sales amoniacaes.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la celulosa presenta un grado de polimerización de al menos 400.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 en el que el baño coagulante está constituido por una mezcla de agua y de DMSO al 25 a 60 % en peso de este último, al cual se añaden al menos 1 g/l de esta mezcla de amoniaco o de una sal amoniacal, contada como  $NH_3$ .

4.- Procedimiento según la reivindicación 1 en el que los artículos conformados obtenidos son filamentos.

20 5.- Procedimiento según la reivindicación 4 en el que los filamentos coagulantes se estiran al menos una vez.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1 en el que los artículos conformados son membranas, filmes u hojas.

25 7.- Procedimiento de conformado de soluciones de celulosa, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 JUL 1977

RHONE-POULENC-TEXTILE

200, rue de la République  
F-69600, Villeurbanne

60