

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

10 ES

11

21

22

464492

10

A 1

FECHA DE PUBLICACION
23 NOV. 1977

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
76/35 988	26 de Noviembre de 1976	Francia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL D01F, C08L	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ARTICULOS CONFORMADOS DE CELULO
SA CON BUENAS PROPIEDADES.

71 SOLICITANTE (S)

RHONE-POULENC-TEXTILE.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

5, Avenue Percier, 75008 Paris, Francia.

72 INVENTOR (ES)

Henry RODIER.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. José Miguel Gómez-Acebo y Pombo.

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

20 JUL. 1978

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de hilado o conformado de películas, por ejemplo, de soluciones de celulosa.

5 La solicitud de patente francesa 76 22.030 depositada el 16 de Julio de 1.976 por la entidad solicitante y que se refiere a "Nuevas soluciones de celulosa conformables y su procedimiento de obtención" se refiere a soluciones conformables de celulosa nativa en dimetilsulfóxido (DMSO) que contienen formaldehído, en las que la celulosa presenta un
10 grado de polimerización (DP) de al menos 400, siendo la concentración en celulosa de al menos el 6 % en peso de celulosa por volumen de DMSO y estando comprendida la relación formaldehído/celulosa entre 0,2 y 2 en peso, siendo la proporción en agua inferior o igual a 5.000 ppm en peso.

15 D.C. JOHNSON, M.D. NICHOLSON y F.C. HAIGH en IPC Technical Paper serie No. 5 han descrito la disolución de la celulosa de 1 % a 3 % en una mezcla DMSO/paraformaldehído y la extrusión de la solución obtenida a través de una jeringa en un receptáculo de metanol para obtener una materia
20 fibrosa. Dicho procedimiento no es utilizable industrialmente.

La solicitud holandesa 76/05316 publicada el 23 de Noviembre de 1.976 describe la extrusión de una solución de celulosa en una mezcla DMSO y formaldehído en un baño de regeneración constituido por una solución acuosa de pH > 7 de
25 compuestos que pueden ser el amoníaco o las sales amoniacaes y pone de manifiesto que un baño compuesto de DMSO y de amoníaco no es conveniente.

La presente invención, por el contrario, se refiere a un procedimiento continuo industrial de fabricación
30 de fibras de celulosa que permite la obtención de fibras de

buenas propiedades textiles. Igualmente se refiere al conformado en otros artículos tales como las películas. Para mayor comodidad en lo que sigue del texto, el término hilado se utilizará para el conformado en filamentos, fibras o películas y el término fibras o filamentos se utilizará para comprender igualmente los otros artículos conformados tales como películas o láminas.

La invención se refiere a un procedimiento de obtención de fibras de celulosa de excelentes propiedades, por extrusión de una solución que contiene al menos 6 % en peso por volumen de celulosa en DMSO, conteniendo la solución formaldehído en una relación formaldehído/celulosa comprendida entre 0,2 y 2 en peso, en una atmósfera gaseosa que contiene amoníaco.

Para obtener fibras de buenas propiedades textiles, generalmente es preferible partir de una celulosa de grado de polimerización (DP) de al menos 400 y preferentemente comprendido entre 400 y 1.100 aunque pueden igualmente utilizarse celulosas de DP mas elevado.

La relación formaldehído/celulosa en la solución de celulosa en la mezcla DMSO/formaldehído debe estar comprendida entre 0,2 y 2 en peso y preferentemente entre 0,2 y 0,6 para no necesitar proporciones demasiado elevadas en amoníaco en la atmósfera evaporadora.

Para ello se disuelve en caliente celulosa preferentemente nativa, previamente secada, en una mezcla de DMSO y formaldehído en cantidad tal que la relación formaldehído/celulosa sea al menos 1 en peso y preferentemente comprendida entre 1 y 2, debiendo preferentemente contener el DMSO menos de 1.000 ppm de agua y tanto menos cuando se trata

de disolver celulosa de menor accesibilidad. Para mayor comodidad se utiliza formaldehído en forma de paraformaldehído.

Se sabe que la posibilidad de hacer entrar en reacción o solvatar moléculas de celulosa está condicionada en gran parte por la arquitectura en la que están ajustadas las moléculas de celulosa en estado sólido.

Para caracterizar la facilidad de penetración de un reactivo en la textura de una celulosa, generalmente se recurre a la noción de accesibilidad que depende de forma compleja de la longitud de las cadenas, del DP 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.

La relación formaldehído/celulosa depende en gran parte de la accesibilidad de la celulosa a disolver. Generalmente debe ser tanto mas elevada cuanto que la celulosa utilizada presenta una accesibilidad menor.

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

La cantidad de celulosa disuelta es al menos del 6 % en peso por volumen de DMSO y puede ser mucho mas importante, por ejemplo 20 % y mas.

A continuación se puede reducir la relación formaldehído/celulosa a un valor comprendido entre 0,2 y 0,6 o incluso preferentemente comprendida entre 0,2 y 0,4 por eliminación del formaldehído libre o combinado en la celulosa por cualquier medio tal como arrastre por un gas anhidro, preferentemente inerte o la destilación a presión reducida, sin

riesgo de formación de geles o de coagulación a condición sin embargo de que la relación formaldehído/celulosa permanezca al menos igual a 0,2. Si fuese necesario se reajusta la cantidad de DMSO a su primer valor.

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

10 La atmósfera evaporadora está constituida por una mezcla gaseosa que contiene amoníaco. Preferentemente está constituida por un gas inerte, tal como nitrógeno, conteniendo amoníaco, que puede contener una pequeña cantidad de agua.

15 La cantidad de amoníaco contenida en la atmósfera evaporadora es función de la proporción en formaldehído de la solución a hilar, de las velocidades de extrusión y de circulación de la atmósfera evaporadora y de las condiciones físicas tales como temperatura y presión. Practicamente, la concentración en amoníaco no sobrepasa en 0,7 g/l expresada en las condiciones normales.

20 La atmósfera evaporadora previamente es calentada antes de su introducción en la célula de hilado.

Puede calentarse a 100° aproximadamente por ejemplo, o mas.

25 La atmósfera evaporadora que contiene amoníaco puede circular en el mismo sentido o a contra-corriente con respecto al sentido de los filamentos extrusionados.

30 Si se desea, se puede inyectar una cantidad suplementaria de atmósfera inerte no cargada de amoníaco a una cierta distancia de la hilera, cuando los hilos comienzan a

presentar una cierta cohesión para concluir la evaporación del disolvente en particular del DMSO. Preferentemente, este suplemento de atmósfera inerte se calienta a una temperatura mas elevada, al menos 200° C. por ejemplo.

5 La temperatura de las paredes de la célula de hilado es bastante elevada para favorecer la evaporación del disolvente contenido en los filamentos durante la extrusión. Esta temperatura puede ser de 80° C. al menos, en la parte superior de la célula situada cerca de la hilera y después de 10 200° C. al menos y preferentemente 240° C. al menos en la parte inferior, mas alejada de la hilera.

Si es necesario, el hilo después de su salida de la célula de hilado, puede ser lavado por ejemplo con agua, para eliminar el disolvente residual y secado.

15 Las fibras de celulosa obtenidas presentan buenas propiedades mecánicas del mismo orden que las de las fibras en celulosa regenerada para empleos textiles. Pero su procedimiento de obtención es mucho mas rápido y económico.

20 El ejemplo siguiente, en el que los porcentajes están expresados en peso, son dados a título indicativo para ilustrar la invención sin embargo limitarla.

EJEMPLO

25 90 g. de pasta de madera al sulfato para viscosa, de DP 450 a 5,5 % de humedad, se secan y después se añaden en 1.000 cm³ de DMSO a 600 ppm de agua, que contiene 106 g. de paraformaldehído al 96 % en suspensión (relación formaldehído/celulosa : 1,20).

La temperatura de la mezcla es llevada a 130° C. en una hora bajo agitación lenta y después mantenida a esta

temperatura durante 3 horas bajo agitación.

En la disolución obtenida, mantenida a 120° C., se hace burbujear una corriente de nitrógeno a 120° C. igualmente, para eliminar una parte del formaldehído y disminuir la relación formaldehído/celulosa a 0,25. Después del reajuste para compensar las pérdidas en DMSO, la solución obtenida

5 tiene una viscosidad de 1.100 poises a 20° C.

Se extrusiona de arriba hacia abajo a 25° C. a través de una hilera de 48 orificios de 0,25 mm. de diámetro en una célula de hilado de 7 metros de altura compuesta de dos partes, de 2 metros para la parte superior y de 5 metros para la inferior, y cuyas paredes son calentadas a una temperatura respectivamente de 120 y de 245° C.

10

Se inyecta en la parte superior de la célula nitrógeno calentado a 105° C. y en el que previamente se ha vaporizado una solución acuosa de amoníaco al 28 % de modo que la proporción en amoníaco en la mezcla gaseosa llevada a las condiciones normales sea de 0,10 g/l.

15

En la parte inferior de la célula, se inyecta nitrógeno a 245° C.

20

La mezcla gaseosa es aspirada en la parte inferior de la célula.

El hilo obtenido sale a la velocidad de 140 m/minuto y es enrollado a esta velocidad en una bobina metálica perforada.

25

La bobina obtenida es lavada con agua, a temperatura ambiente para eliminar el disolvente, engrasada y seca.

El hilo obtenido presenta las características siguientes:

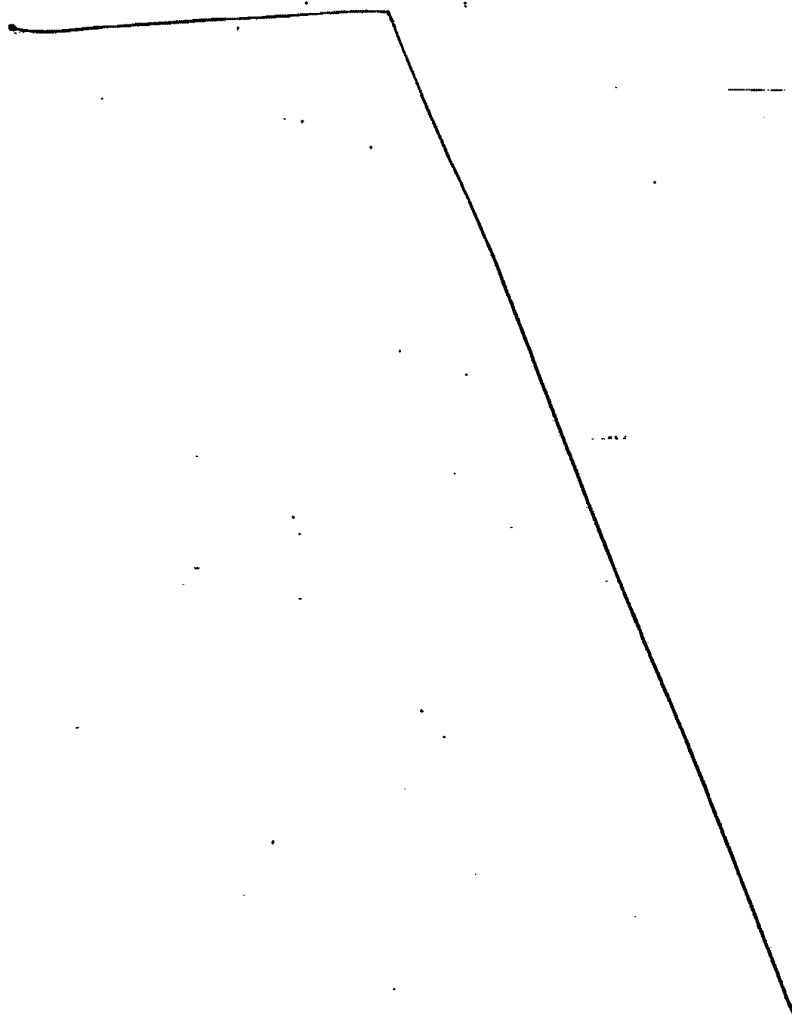
30

título	150 dtex/48 filamentos
tenacidad en estado acondicionado	17 g/tex
alargamiento en estado acondicionado	20 %
tenacidad al humectado	12 g/tex
alargamiento al humectado	27 %

5

Descrito 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.

10



REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento para la obtención de artículos conformados de celulosa con buenas propiedades, tales como filamentos, películas o láminas, caracterizado porque se extruye una solución que contiene al menos 6 % en peso por volumen de celulosa en dimetilsulfóxido, conteniendo esta solución formaldehído en una relación formaldehído/celulosa comprendida entre 0,2 y 2 en peso, en una atmósfera gaseosa que contiene amoníaco.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la celulosa presenta un grado de polimerización de al menos 400.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación formaldehído/celulosa de la solución a hilar está comprendida entre 0,2 y 0,6 en peso.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la atmósfera gaseosa está constituida por una mezcla de gas inerte y amoníaco.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el gas inerte es nitrógeno.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la atmósfera gaseosa contiene igualmente una pequeña cantidad de vapor de agua.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la atmósfera gaseosa se calienta a 100º C. aproximadamente.

8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las paredes de la zona de extrusión son calentadas al menos a 80º C.

9a.- Procedimiento para la obtención de artículos conformados de celulosa con buenas propiedades, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 25 NOV. 1977
RHONE-POULENC-TEXTILE.

PP.
