



ESPAÑA

Concedida el registro de acuerdo con los datos suministrados en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

10 ES	11 NUMERO	12 AI
21	470450	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	9-4-79	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
016.789	2 de marzo de 1979	EE.UU. de A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	D01D 1/02, 9 5/12	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ARTICULOS CONFORMADOS DE CELULOSA.

71 SOLICITANTE (S)
AKZONA INCORPORATED.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
P.O.Box 2930, Asheville, North Carolina 28802, EE.UU. de A.

72 INVENTOR (ES)
Clarence Curtis McCorsley III.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO

Esta invención se relaciona en general con la producción de celulosa y, más particularmente, con un procedimiento para la producción de artículos celulósicos conformados tales como fibras, hilos, géneros y similares, que tienen algunas propiedades que son similares a las exhibidas por los correspondientes artículos de algodón.

Con anterioridad se ha propuesto fabricar artículos conformados de celulosa, tales como fibras y películas mediante un procedimiento en donde la celulosa o un derivado de celulosa se disuelve en un disolvente, tras lo cual la solución resultante se conforma y la celulosa se recupera de la solución como un artículo conformado sólido. Dichos procedimientos incluyen el proceso viscosa y el proceso cupramonio para la fabricación de rayon. Sin embargo, el rayon no es del todo satisfactorio para la fabricación de algunos géneros normalmente producidos con algodón debido a que las propiedades mecánicas relativamente pobres, el alto hinchamiento y el fuerte aumento del alargamiento en húmedo bajo tensiones pequeñas excluyen su empleo en aquellos casos en donde es importante la retención de forma después del lavado. El bajo módulo en húmedo de la viscosa regular hace que no sea competitivo con el algodón en el campo de los textiles lavables, mientras que las fibras de la invención que tienen altos módulos en húmedo y condicionado son mucho menos afectadas por las variaciones de humedad y se comparan favorablemente con el algodón en términos de módulos y, consecuentemente, en términos de la estabilidad dimensional. Incluso en las mezclas de fibras sintéticas que tienen 50% o más de contenido en rayon, existe la necesidad de tipos de rayon de módulos superiores, cuya necesidad no es satisfecha de forma completa por el empleo del algodón debi-

do al mayor coste de este último. Además, los anteriores procesos de rayon tienen las desventajas de que sus subproductos tales como compuestos de azufre, amoniaco, sales de cobre y sales de cinc no solo contaminan la atmósfera, sino también las corrientes en las cuales se descargan, a menos que se eliminen completamente o se distribuyan químicamente antes de descargarse al ambiente.

La Patente USA No 3.277.226 de Bockno describe un procedimiento para la producción de fibra de celulosa regenerada que tiene un módulo en húmedo superior al de rayon de viscosa convencional. Sin embargo, la solución de viscosa de Bockno tiene los mismos problemas contaminantes que los exhibidos por los procesos viscosa convencionales y algunas propiedades físicas de las fibras resultantes son inferiores a las mostradas por el algodón.

Igualmente, se ha propuesto producir artículos conformados de celulosa a partir de una solución de celulosa en un N-óxido de amina terciaria. Uno de los procesos para disolver celulosa en un N-óxido de amina terciaria se describe, por ejemplo, por Graenacher et al en la Patente USA No 2.179.181. De acuerdo con dicha Patente, pueden utilizarse óxidos de trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, monometildietilamina, dimetilmonoetilamina, monometildipropilamina, N-dimetil-, N-distil- o N-dipropilciclohexilamina, N-dimetilmetilciclohexilamina y piridina. Las soluciones descritas por Graenacher et al tienen la desventaja de tener un contenido en sólidos relativamente bajo, del orden de 7 a 10% en peso de celulosa disuelto en 93 a 90% en peso de N-óxido de amina terciaria. Dichas soluciones de bajo contenido en sólidos no son totalmente satisfactorias para la extrusión, hilatura u otros procesos

de conformado debido a que debe eliminarse una gran cantidad de disolvente del producto conformado. Ateniéndose a la descripción, la solución de Graenacher et al es anhidra.

5 La Patente USA No 3.447.939 de Johnson describe un procedimiento para disolver celulosa en un N-óxido de amina terciaria anhidro. Como disolvente se utiliza un compuesto cíclico de mono(N-metilamina-N-óxido) tal como N-óxido de N-metil  
10 morfolina. La solución se describe como de utilidad en reacciones químicas que implican al compuesto disuelto o para precipitar la celulosa al objeto de formar una película o filamento. El proceso descrito tiene muchas de las desventajas del proceso descrito en la Patente USA No 2.179.181, debido a que la solución tiene un contenido en sólidos bajo.

15 De acuerdo con el proceso descrito por Johnson en la Patente USA No 3.508.941, se disuelven dos o más polímeros diferentes en un disolvente consistente en un compuesto cíclico de mono-(N-metilamina-N-óxido) y los polímeros se precipitan conjuntamente para producir una mezcla polimérica. A la solución se puede añadir un no-disolvente para la celulosa, tal  
20 como dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona o sulfolano, como diluyente para reducir su viscosidad. Las soluciones descritas son también de bajo contenido en sólidos y tienen las mismas desventajas de las indicadas en las Patentes USA Nos 2.179.181 y 3.447.939. En la Patente USA No 3.508.941, Johnson describe  
25 un procedimiento para la hilatura de la solución directamente en metanol frío para precipitar la celulosa en el filamento resultante. El filamento resultante tiene una resistencia relativamente baja.

30 Griggs en la Patente USA No 3.503.700 concedida el 31 de marzo de 1.970, describe un procedimiento para mejorar

la resistencia en húmedo y en seco de un material fibroso y para mejorar su repelencia al agua por humectación del material con un N-óxido de amina terciaria y un dímero de ceteno. El polímero, en estos materiales, no se disuelve para formar una solución que pueda conformarse por extrusión.

5

Constituye un objeto de esta invención el proporcionar un procedimiento mejorado para la producción de soluciones que contienen celulosa disuelta en un disolvente de N-óxido de amina terciaria y para la producción de productos celulósicos conformados, tales como fibras y películas, a partir de soluciones que contienen celulosa disuelta en un disolvente de N-óxido de amina terciaria, que están libres de las anteriores desventajas de los procedimientos de la técnica anterior para la producción de productos celulósicos conformados a partir de soluciones.

10

15

Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para la producción de productos celulósicos conformados que tienen propiedades físicas mejoradas, a partir de soluciones en donde el disolvente es un N-óxido de amina terciaria.

20

Un objeto más de la invención es proporcionar una fibra celulósica conformada a partir de una solución de celulosa que tiene propiedades parecidas a las fibras de algodón.

25

Otro objeto más de la invención es proporcionar una fibra de celulosa que tiene un módulo mejorado, y que se prepara por conformado y procesado de una solución en N-óxido de amina terciaria que contiene celulosa.

30

Más específicamente, un objeto de la invención es proporcionar una fibra celulósica conformada que tiene propiedades similares al algodón, especialmente, buenas propiedades

mecánicas, bajo hinchamiento y solo un ligero aumento en el alargamiento en húmedo con respecto al alargamiento condicionado a baja tensión. Otro objeto de la invención es proporcionar un artículo celulósico conformado que tiene propiedades físicas mejoradas con respecto a las exhibidas por los productos celulósicos regenerados convencionales, conformados.

Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para la producción de un artículo celulósico conformado a partir de una solución que no contamina el ambiente con productos residuales conteniendo sales metálicas, compuestos de azufre o amoniaco.

Otros objetos de la invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción con referencia a los dibujos adjuntos en donde:

La figura 1 es un diagrama de flujos que ilustra una modalidad del proceso de la invención;

La figura 2 es una representación esquemática de una modalidad de un aparato para la hilatura y procesado de una fibra de acuerdo con esta invención;

La figura 3 es una representación esquemática de una primera modificación del aparato de la figura 2; y

La figura 4 es una representación esquemática de una segunda modificación del aparato de la figura 2.

Los anteriores objetos y otros se ejecutan de acuerdo con esta invención, en términos generales, proporcionando artículos celulósicos conformados que tienen propiedades similares a las exhibidas por los artículos de algodón y mediante un procedimiento para la producción de dichos artículos celulósicos conformados a partir de una solución que contiene celulosa disuelta en un disolvente de N-óxido de amina terciaria.

La invención se relaciona especialmente con la preparación de una fibra celulósica a partir de una solución que contiene celulosa disuelta en un disolvente de N-óxido de amina terciaria, que tiene un módulo en húmedo superior al del rayon y que es aproximadamente igual al módulo en húmedo del algodón.

De acuerdo con la invención, la celulosa se disuelve en un disolvente que contiene un N-óxido de amina terciaria y agua que es un disolvente para la celulosa, se conforma la solución por extrusión o hilatura primeramente en aire o en otro medio no precipitante, para formar una película o filamento, se estira el filamento o la película en el medio para impartir a dicha película o filamento propiedades físicas mejoradas antes de la precipitación de la celulosa y se trata entonces con un no-disolvente que precipita la celulosa. La solución conformada que sale de la boquilla conformadora se extrae de su punto de salida de la boquilla a una velocidad superior a su velocidad de salida, de manera que se estire y reduzca de espesor en el espacio antes de precipitar la celulosa con el no-disolvente. La cantidad de estirado se define por la relación de estirado por hilatura que es la velocidad lineal del artículo precipitado dividido por la velocidad lineal de la solución que sale de la boquilla. Este estirado antes de la precipitación orienta a las moléculas de celulosa en la solución y desarrolla las propiedades del artículo conformado resultante antes de la precipitación de la celulosa. La precipitación de la celulosa fija las propiedades. El ulterior estirado del filamento después de la precipitación no es necesario. Esto elimina la necesidad de emplear un aparato de estirado y sus gastos dependientes. La relación de estirado por hilado tiene que ser de al menos 3. La relación de estirado por hilado em-

pleada depende de la geometria de la boquilla, de la viscosidad de la solución, la cual depende a su vez de la celulosa, de la fuente de celulosa, de la concentración de celulosa, del grado de polimerización de la celulosa, de la temperatura y de la composición del disolvente.

La solución a conformar puede prepararse por cualquier proceso adecuado y en cualquier aparato en donde la celulosa se disuelve en una mezcla de un N-óxido de amina terciaria y agua. En las solicitudes USA Nos 847.200 presentada el 31 de octubre de 1.977 y No 819.082 presentada el 26 de julio de 1.977, se describen soluciones adecuadas y procedimientos para la producción de la celulosa y para la hilatura o extrusión de la solución. Otras soluciones y procedimientos adecuados se describen en las solicitudes USA Nos de Serie 819.080 y 819.081 presentadas por McCorsley y Varga el 26 de julio de 1.977, No de Serie 854.957 presentada por Franks y Varga el 25 de noviembre de 1.977, No de Serie 938.906 presentada por Varga el 1 de septiembre de 1.978, y No de Serie 938.907 presentada por Franks y Varga el 1 de septiembre de 1.978, todas ellas pertenecientes a la entidad solicitante de esta solicitud, y cuyas descripciones se incorporan aquí con fines de referencia.

De acuerdo con la descripción de la solicitud USA No de Serie 819.080, la celulosa se impregna con una mezcla de N-óxido de amina terciaria con agua bajo condiciones (exceso de agua o de no-disolvente líquido orgánico) en donde la mezcla es un no-disolvente para la celulosa, para formar un producto que puede convertirse ulteriormente en una solución convirtiendo el no-disolvente absorbido en un disolvente para la celulosa por calentamiento y/o separación del exceso de agua o no-disolvente orgánico. En la solicitud USA No de Serie 938.906 se

describe un procedimiento para aumentar la velocidad a la cual se disuelve la celulosa en un N-óxido de amina terciaria mezclando con la misma un compuesto alcalino tal como un hidróxido de metal alcalino, una amina o amoniaco acuoso.

5 En la solicitud USA No de Serie 819.082 se describe la preparación de una solución de celulosa en un N-óxido de amina terciaria y agua en el cilindro de un aparato de extrusión y la extrusión de la solución antes de la degradación de la celulosa.

10 En la solicitud USA No de Serie 819.081 se describe otro procedimiento para la producción de un precursor sólido de una solución de celulosa en un N-óxido de amina terciaria, en donde la celulosa se mezcla con agua conteniendo N-óxido de amina terciaria, para disolver la celulosa, tras lo cual  
15 la solución se enfría para formar un producto sólido. El producto sólido puede calentarse luego para formar una solución sin añadir más disolvente.

La solución puede prepararse en cualquier aparato mezclador calentado adecuado, pero es preferible cualquier  
20 aparato que proporcione un mezclado y que sea apto para separar agua y otros no-disolventes bajo vacío.

La solución preferida para el procesado de acuerdo con esta invención se prepara según la descripción de la solicitud USA No de Serie 938.907, presentada por Franks y Varga  
25 el 1 de septiembre de 1.978. De acuerdo con el proceso descrito, como disolvente se emplea una mezcla de agua y N-óxido de amina terciaria que disolverá la celulosa. La solubilidad de la celulosa en la mezcla de agua y N-óxido de amina terciaria disminuye linealmente a medida que aumenta la cantidad de agua  
30 en la mezcla. Se cree que el agua hincha las fibras de pulpa

y favorecen el contacto de las fibras con el N-óxido de amina terciaria. Cuando se procesa dicha solución, en la forma aquí descrita, se obtiene una fibra hilada que tiene las propiedades físicas mejoradas, según esta invención.

5                   Tal y como se indica en la solicitud USA No de Serie 819.082, presentada el 26 de julio de 1.977, la degradación de la celulosa puede evitarse o reducirse sustancialmente disolviendo la celulosa en un disolvente de N-óxido de amina terciaria en el cilindro de un aparato de extrusión, extruyendo la  
10 solución para formar una solución conformada, tal como una película o filamento, y precipitando rápidamente la celulosa de la solución conformada antes de la degradación significativa de la celulosa.

15                   Con el fin de facilitar la solución de la celulosa en su disolvente en el extruder, en la solicitud USA No de Serie 819.082, se ha propuesto disolver la celulosa en el N-óxido de amina terciaria a una temperatura a la cual la celulosa no se disuelva y cargar trozos de celulosa impregnados con N-  
20 óxido de amina terciaria en el cilindro del extruder. Dicho procedimiento asegura la mezcla íntima de la celulosa con su disolvente, lo cual acelera la solución de la celulosa en el disolvente. Si bien dicho procedimiento tiene sus ventajas, tiene también la desventaja de requerir un almacenamiento de la celulosa en húmedo con N-óxido de amina terciaria bajo condi-  
25 ciones sustancialmente anhidras y a una temperatura a la cual la celulosa no se disuelve antes de su adición al extruder. Se ha encontrado ahora que puede prepararse una solución uniforme de celulosa, continuamente en un extruder u otro equipo adecuado, sin que sea necesario preparar primeramente los tro-  
30 zos impregnados con disolvente.

Se ha encontrado que la celulosa se disuelve rápidamente y forma una solución de celulosa en N-óxido de amina terciaria de composición más uniforme, cuando el N-óxido de amina terciaria que contiene la cantidad preferida de agua y la celulosa se molturan al mismo tamaño de partícula predeterminado y se cargan simultáneamente al cilindro de un extruder. El N-óxido de amina terciaria y la celulosa pueden molturarse en cualquier aparato de molienda adecuado que reduzca el tamaño de partículas de la celulosa sin degradación significativa del peso molecular de la celulosa.

Se han obtenido los mejores resultados en el caso de que la mezcla introducida en el extruder contenga de 10 a 40% en peso aproximadamente de celulosa, de 0 a 20% en peso de agua y 90 a 50% en peso aproximadamente de N-óxido de amina terciaria, de manera que es preferible mezclar la celulosa molido y el N-óxido de amina terciaria que contiene agua en tales proporciones.

La mezcla puede alimentarse como tal a un extruder y calentarse para disolver la celulosa en la mezcla de N-óxido de amina terciaria-agua, o bien los componentes de la mezcla pueden alimentarse por separado y mezclarse entre si por el husillo del extruder, evitando así la necesidad de un premezclado. Las temperaturas preferidas en el cilindro del extruder para la disolución de la celulosa, son de 90 a 140°C aproximadamente. El extruder puede hacerse funcionar a cualquier velocidad adecuada del husillo. La solución resultante se extruye para formar una película o filamento, se estira y la celulosa se precipita del disolvente.

Igualmente, se ha encontrado que la celulosa puede disolverse mezclando primero la pulpa con N-óxido de amina ter

5 ciaria que contiene un exceso de no-disolvente, preferiblemen-  
te agua, en una cantidad que no permita la formación de solu-  
ción, exponiendo entonces la mezcla a condiciones de tempera-  
tura y presión reducida para separar el no-disolvente en exce-  
so, por ejemplo agua, permitiendo con ello que tenga lugar la  
solución. Pueden emplearse varios tipos de instalaciones o com-  
binaciones para aplicar dichas condiciones de calor y presión  
reducida, al objeto de separar el exceso de no-disolvente, tal  
como un evaporador de película fina, un procesador continuo,  
10 Readco como se menciona en el ejemplo 1, o un extruder venti-  
lado, o similares.

Con referencia ahora a la figura 1, que es un diagra-  
ma de flujos, la pulpa de celulosa desmenuzada (1) y el N-óxido  
de amina terciaria que contiene un no-disolvente (2), preferible-  
mente agua, se combinan en un mezclador (3). La mezcla de N-óxido  
15 de amina terciaria y agua es un no-disolvente para la celulo-  
sa en el momento del mezclado, debido a que el agua está pre-  
sente en exceso. El agua se separa (4) de la mezcla bajo condicio-  
nes de calor y presión reducida hasta que se convierte en un  
disolvente para la celulosa y la celulosa se disuelve para  
20 formar una solución. La solución resultante se transporta per  
medio de un dispositivo de bombeo (5) a través de una boquilla  
conformadora (6). La solución conformada resultante se estira (7) para  
orientar las moléculas y la celulosa se precipita entonces (8) de  
25 la solución conformada por aplicación de un no-disolvente para  
la celulosa. El estirado tiene lugar en un medio fluido no  
precipitante. El aire es el medio preferido, pero pueden usar-  
se nitrógeno u otro fluido no precipitante.

Las fibras de esta invención han sido ensayadas con  
30 respecto a varias propiedades, que se ofrecen en la Tabla I,

junto con los datos comparativos para rayon de viscosa regular, rayon de cupramonio y algodón.

TABLA I

Propiedades traccionales (1)	Rayon de viscosa regular (3)	Rayon de cupramonio (3)	Fibra de la invencion (4)	Algodón (5)
<u>En estado acondicionado</u>				
Tenacidad, gpd (2)	0,7-2,7	1,4-2,3	1,4-4,7	1,8-3,2
Alargamiento a la rotura, %	15-30	7-23	7-14	7-9
<u>En húmedo</u>				
Tenacidad, gpd (2)	0,7-1,8	1,0-1,4	0,5-3,7	1,6-3,2
Alargamiento a la rotura, %	20-40	16-43	7-16	8-10
Módulo, gpd (a 5% de alargamiento)	3,6-4,0	2,0-4,0	7-28	10-20

Notas:

- (1) Procedimiento ASTM No D2101-72 usando una longitud de fibra inferior a 10 cm.
- (2) gramos por denier.
- (3) Enciclopedia de "Polymer Science and Technology", 1965, Vol.
- (4) Ejemplos II y IV - Estos valores varían con las variaciones en la relación de estirado por hilado.
- (5) Rayon hilado en disolvente, fibras de celulosa modificada y derivados, Simposio Serie 58, 1977, Tabla en la página 5.

EJEMPLO 1

Se prepara una solución de celulosa mezclando 750 gramos de pulpa de madera Buckeye V-68 (aproximadamente 6% de agua) con 3.690 gramos de N-óxido de N-metilmorfolina conteniendo aproximadamente 59,6% de agua, durante una hora y 20 minutos aproximadamente en un mezclador de doble brazo Baker-Perkins bajo vacío, con vapor de agua a 1,05 Kgr/cm<sup>2</sup> relativos en la camisa del mezclador. La solución se coloca entonces en un tanque de alimentación y se mantiene a 102-111°C bajo una presión de nitrógeno de 3,85 kgr/cm<sup>2</sup> relativos y se bombea a través de un filtro mantenido a unos 123°C a un procesador continuo Teledyne Readco de 50,8 mm equipado con husillos y palotas helicoidales y vendido por Teledyne Readco de York, Pennsylvania. Con una velocidad rotacional del eje de 51 rpm, la solución se transporta a través del procesador a 103-106°C bajo un vacío de 660,5 mm de mercurio hasta una segunda bomba de engranaje de 0,584 ml/revolución que funciona a 16 rpm, la cual fuerza a la solución a través de una hilera que tiene 32 orificios de 250 micras de diámetro, y cuya temperatura se mantiene en 120-125°C. Los filamentos en solución se pasan a través de un huelgo de aire de 305 mm al interior de un baño de agua y desde aquí se llegan, por vía de guías adecuadas, a un devanador que tiene una velocidad de recogida de 200 m/min. Esto corresponde a una relación de estirado por hilado de 31. El hilo se separa del devanador cortándolo en longitudes cortas de aproximadamente 44,4 mm. La fibra resultante se lava, blanquea con hipoclorito sódico, se neutraliza con ácido acético diluido y se seca. Los resultados de los diversos ensayos sobre estas fibras se ofrecen en la Tabla II. En la Tabla IIA se ofrecen datos adicionales de estas fibras junto con los da-

tos comparativos para el rayon de viscosa regular, rayon de cupramonio y algodón.

TABLA II

Propiedades traccionales

Acondicionado

tenacidad, gpd.	3,1
alargamiento a la rotura, %	8
módulo gpd. (a 1% alargamiento)	50

Húmedo

tenacidad, gpd.	2,0
alargamiento a la rotura, %	9
módulo gpd. (a 5% alargamiento)	18

5 El módulo, tal y como se utiliza en esta memoria, es la cantidad de tensión, en gramos por denier, requerida para estirar una fibra en la cantidad designada dividido por la deformación.

10 El hinchamiento óptico en la Tabla IIA se determina montando el filamento en cera de parafina, cortando una sección transversal, eliminando por lavado la parafina con xileno e inundando la sección transversal con agua para hincharla. Una fotomicrografía de la sección transversal hinchada se mide con un planímetro para determinar el area en sección transversal. La sección transversal hinchada se seca entonces y se vuelve a determinar el area en sección transversal a partir de una fotomicrografía de la sección transversal seca montada bajo aceite de eucalipto. El porcentaje de hinchamiento óptico es la diferencia entre el área hinchada y el area seca dividido por el área secada y por 100.

15 El índice de cristalinidad por rayos X para la celulosa es la relación del area bajo una exploración ecuatorial

20

de ángulo amplio entre 8 y 32 grados, desperdiciando la dispersión de fondo, con respecto al area total bajo la misma curva. En esta medición no se toma en cuenta la dispersión amorfa.

La fibra del ejemplo 1 se somete a un tratamiento cíclico en autoclave en donde se pre-trata con vapor de agua a 104°C durante 10 minutos, se evacua con una caída de temperatura a 96°C, se vuelve a tratar con vapor de agua durante 5 minutos a 115,6°C y se evacua con una caída a 100°C. El re-tratamiento con vapor de agua se repite dos veces y a continuación una tercera vez durante 8 minutos con una evacuación final a temperatura ambiente. Se determinan las propiedades traccionales, específicamente la tenacidad en húmedo y el módulo en húmedo a un alargamiento del 5% y se observa un aumento definido en estas propiedades, debido al tratamiento térmico.

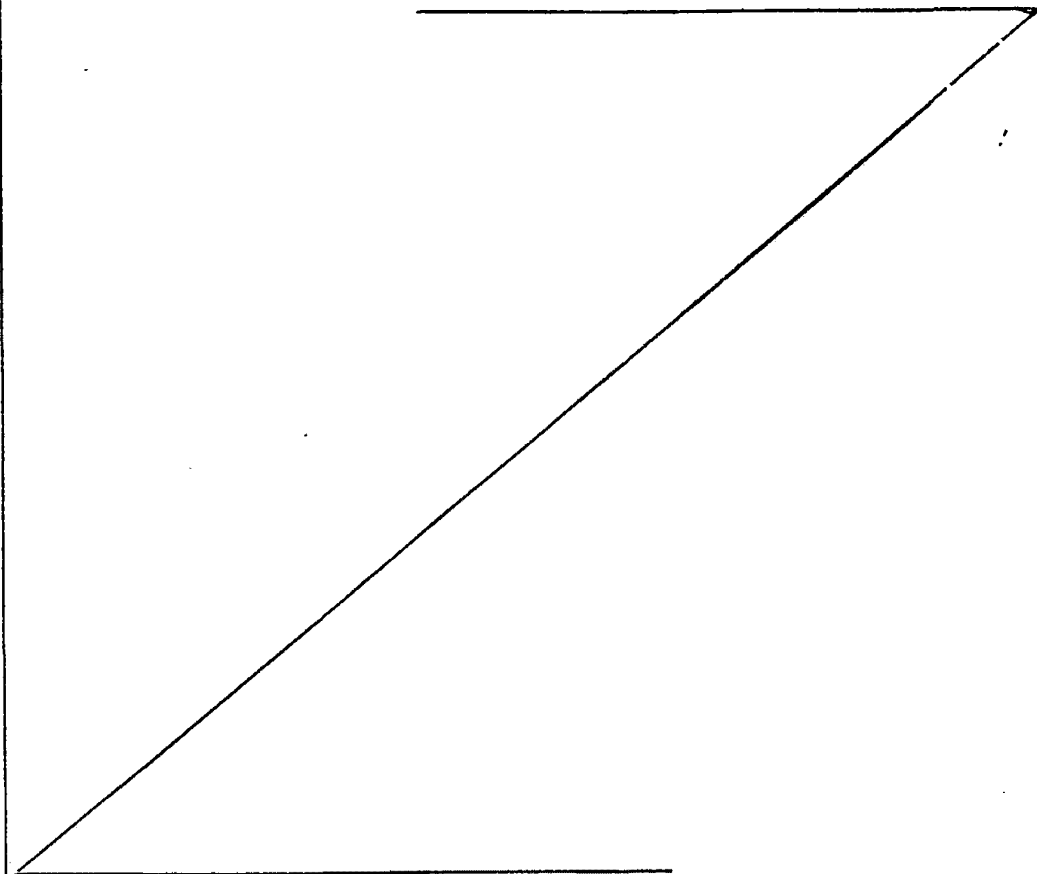


TABLA IIA

<u>Procedi- miento ASTM</u>	<u>Propiedad</u>	<u>Rayon de viscosa regular</u>		<u>Cupramo- nio</u>	<u>Fibra de la invención</u>	<u>Algodón</u>
D157773	Denier	3	8	1,3	2,6	1,8
1505-68	Densidad, g/cc	1,487	1,491	1,519	1,498	1,543
62977	Ganancia humedad,%	12,3	11,9	11,1	11,2	7,0
D240269	Valor re- tención de agua,%	83,2	83,4	83,1	60,7	38,8
	Hinchamien- to óptico,%	87	64	49	42	36
D2102- 72(1)	Contracción, %	0,4	-0,5	4,9	-0,3	0,23
	Índice de cristalini- dad de ra- yos X	0,473	0,548	0,593	0,639	0,539
(2)	Bi-refrin- gencia		.018	0,0360	0,0446	0,069

(1) fibras simples ensayadas (0,9 gr peso)

(2) Por índice de refracción, valor de rayon de la Tabla I, referencia

Nota 3; valor algodón de la Tabla I, referencia nota 3, vol. 5 p. 135.

EJEMPLO II

Borra de algodón Buckeye Cellulose Corp. 10-VS (que tiene aproximadamente 5-6% de agua) se moltura en un molino Wiley a través de un tamiz de 0,5 mm. De forma similar se moltura N-óxido de N-metilmorfolina, se seca hasta un contenido en agua de 9,5% en un secador rotativo en vacío y se mezcla con 142,4 gr de la borra de algodón, para dar aproximadamente 19% en peso de celulosa. La mezcla seca se convierte en una solución utilizando un extruder Killion de 12,7 mm (zona 1, 49°C; zona 2 123°C; zona 3, cabezal y bloque de la bomba, 120°C).

5 La velocidad del extruder se mantiene entre 20 y 50 rpm, proporcionando una presión comprendida entre 70 y 140 kgr/cm<sup>2</sup> relativos. La bomba de dosificación a 0,584 ml/revolución se establece en 1,63 rpm para el hilado de la solución de celulosa a través de una hilera que tiene un solo orificio redondo de 1.000 micras de diámetro. El monofilamento se hila a través de un huelgo de aire y se enrollan tres muestras a velocidades de 141, 391 y 966,5 metros por minuto, respectivamente, después del estirado y precipitación de la celulosa por aplicación de una pulverización de agua al paquete de recogida. Las propiedades traccionales de las muestras de hilo hilado a las tres velocidades diferentes se ofrecen en la Tabla III.

TABLA III

Muestra No.	Velocidad m/min.	Relación de estirado	Acondicionado			Húmedo		
			Tenacidad (gpd)	Alargamiento (%)	Módulo a 1% de alargamiento (gpd)	Tenacidad (gpd)	Alargamiento (%)	Módulo a 5% de alargamiento (gpd)
1	141	116	4,7	14	66	3,7	16	23
2	391	323	4,6	13	97	3,7	14	28
3	966,5	798	4,7	9	106	3,4	10	28

15 Con referencia ahora a la figura 2 del dibujo, una modalidad del aparato para poner en práctica la invención incluye un aparato de extrusión calentado que tiene un cilindro 19 dotado con un husillo convencional para compactar y trans-

portar la solución y con una ventilación 20 para extraer los vapores. El aparato de extrusión está dispuesto sobre un tanque 13 que contiene agua para la precipitación de la celulosa. El filtro 17 está conectado al extremo aguas abajo del cilindro 19 y el mezclador estático 18 está dispuesto entre el filtro 17 y una bomba dosificadora 21. La hilera 10 está conectada a través de un conducto 11 a la bomba dosificadora 21 y está dispuesta por encima del tanque 13. El rodillo guía 12 está sumergido en el agua del tanque 13 y un segundo rodillo guía 14 está dispuesto fuera del tanque 13 y en una posición aguas abajo del mismo. El carrete de recogida 15 está situado aguas abajo del rodillo guía 14.

EJEMPLOS IIIA A IIIE

Se preparan cinco hilos (A-E) en el aparato ilustrado a partir de porciones diferentes de la misma solución. Se preparan primeramente trozos de celulosa mezclando 200 gramos de pulpa de madera V-68 con un disolvente que contiene (a) aproximadamente 800 gr de N-óxido de N-metilmorfolina conteniendo 25% de agua y (b) aproximadamente 200 ml de tolueno. El matraz se hace girar a 40 rpm y el contenido del matraz se mantiene a 80°C. El tolueno y el agua se separan bajo vacío a 673 mm de mercurio relativos en un periodo de 30 minutos. Todas las presiones relativas son a 660 metros aproximadamente por encima del nivel del mar. El contenido en agua es de 15,5% al final de este periodo. Se añaden unos 500 ml de tolueno y la mezcla se mantiene a 60°C durante 2 horas bajo vacío para separar tolueno y agua. El disolvente de N-óxido de amina terciaria permanece con la celulosa. El contenido en agua es entonces de 13,2% aproximadamente.

El producto en trozos resultante se transfiere a un

horno de vacío en donde se mantiene durante cuatro días a 50°C, bajo una presión reducida de 508 mm relativos de mercurio, para separar cualquier tolueno restante.

5 Los trozos de celulosa con disolvente absorbido, se alimentan al cilindro del extruder 19 para formar una solución extruible homogénea, girando el husillo a 20 rpm.

10 La temperatura del cilindro 19 del extruder se mantiene en unos 115°C. La mezcla obtenida en el cilindro 19 se transfiere por el husillo a través del filtro 17 hasta el mezclador estático 18. La mezcla pasa desde el mezclador 18 a la bomba dosificadora 21 la cual fuerza la solución resultante a través del conducto 11 y a través de aberturas de la hilera 10 para formar filamentos 16. Después de pasar a través de un huelgo de aire, los filamentos 16 se sumergen en el agua del tanque 13 en donde se precipita la celulosa de los filamentos 16. Las fibras resultantes son guiadas del rodillo 14 hasta el carrete de recogida 15 en donde son enrolladas. Las temperaturas en el mezclador estático 18 y en el filtro 17 se mantienen en unos 115°C para asegurar que se disuelva la celulosa y a la hilera 10 se alimenta una solución sustancialmente libre de cristales de N-óxido de amina terciaria y sustancialmente libre de celulosa sin disolver. La temperatura de la bomba dosificadora 21 es de unos 130°C y la bomba se hace funcionar a unos 3,65 ml por minuto. La hilera 10 tiene trece aberturas que son de sección transversal redonda. Cada abertura tiene un diámetro de 250 micras aproximadamente. Los filamentos 16 son estirados por el carrete 15 después de abandonar la hilera 10 a las velocidades indicadas en la Tabla IV. La presión en el extremo aguas abajo del cilindro 19 es de 210 kgr/cm<sup>2</sup>. La presión en la hilera 10 es de unos 63 kgr/cm<sup>2</sup>. El huelgo de aire entre la

15

20

25

30

hilera 10 y el tanque 13 tiene una longitud de 5cm aproximadamente. La temperatura del agua en el tanque 13 es de unos 20°C. El hilo colocado en el carrete de recogida 15 se procesa adicionalmente mediante lavado con agua hasta liberarlo de N-óxido de amina terciaria, se prepara en madejas y se seca.

Las diferencias en el estirado de los filamentos A-E y en las propiedades se ofrecen en la Tabla IV.

TABLA IV

<u>Ejemplo III</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
Velocidad de recogida, m/min.	250	200	150	100	67
Relación de stirado	13,3	10,7	8,0	5,3	3,6
<u>Acondicionado</u>					
Tenacidad, gpd	1,9	1,7	1,8	1,4	1,9
Alargamiento a la rotura, %	11,8	14,2	11,6	10,0	10,6
Módulo a 1% alargamiento, gpd.	84	69	78	68	70
<u>Húmedo</u>					
Tenacidad, gpd	0,5	0,6	0,6	0,6	0,8
Alargamiento a la rotura, %	7,3	10,5	8,2	10,1	9

EJEMPLOS IV A a IV H

Trozos de celulosa preparados en la forma descrita en el ejemplo III y secados hasta un contenido en humedad de 9,7% aproximadamente, se transfieren al cilindro 19 del aparato de la figura 2, se calienta y se hila para formar filamentos 16. Los filamentos 16 se estiran antes de la precipitación de la celulosa por el rodillo de recogida 15 a través del agua del tanque 13 en donde se presenta la precipitación de la celu

5

10

15

losa. Los filamentos 16 pasan sobre los rodillos guía 12 y 14. Se dispone un rodillo 23, humectado con agua, entre la hilera 10 y el tanque 13 como se muestra en la figura 3. El agua del rodillo 23 precipita la celulosa en la superficie de los filamentos 16.

El rodillo 23 mostrado en la Figura 3 puede reemplazarse con una cámara de niebla 24 como se muestra en la figura 4, para precipitar parcialmente la celulosa de la superficie de la solución. La mayor parte del aire se introduce en la cámara 24 a través del conducto 25.

Puesto que la precipitación parcial puede tener lugar en la cámara de niebla, puede seguir el estirado en la cámara de niebla, tal y como contempla la invención, es decir, en las partes de las fibras todavía no precipitadas, con la consecuente modificación de las propiedades físicas.

Se preparan 8 hilos mediante hilatura de la solución, variándose las velocidades del rodillo 23 y carrete 15 tal y como se indica en la Tabla V.

TABLA V

<u>Ejemplo IV</u>	<u>Velocidad superficial del rodillo 23, m/min.</u>	<u>Velocidad superficial del rodillo 15, m/min.</u>	<u>Relación de estirado</u>
A	30	32,1	2,6
B	30	49,5	4,1
C	30	87,3	7,2
D	45	117,0	9,6
E	52	149,7	12,3
F	52	225,0	18,4
G	52	288,0	23,6
H	52	318,6	26,1

Las propiedades físicas determinadas en los hilos se ofrecen en la Tabla VI.

TABLA VI

<u>Ejemplo IV</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>	<u>H</u>
Relación de estirado	2,6	4,1	7,2	9,6	12,3	18,4	23,6	26,1
Denier por filamento	48,7	33,3	17,6	14,1	11,0	7,3	5,6	5,3
<u>Acondicionado</u>								
Tenacidad gpd	0,9	1,2	1,8	2,4	2,4	2,7	3,2	3,2
Alargamiento a la rotura, %	17,3	13,0	10,0	8,5	6,8	6,6	7,5	7,1
Módulo a 1 % alargamiento, gpd	29,4	41,8	80,7	98,2	105,6	107,7	104,0	109,4
Módulo a 5% alargamiento, gpd	--	--	--	--	--	--	45,4	47,9
<u>Húmedo</u>								
Tenacidad, gpd	0,8	0,5	0,8	1,2	1,4	1,7	1,9	1,7
Alargamiento a la rotura, %	19,2	17,3	10,6	8,8	7,7	6,8	7,6	7,1
Módulo a 5% alargamiento, gpd	3,1	2,6	7,0	12,7	16,5	25,8	22,7	21,2

Es preferible que el módulo en húmedo de la fibra de la invención sea de al menos 7, aproximadamente, pero como se ilustra en las muestras A y B de la Tabla V, pueden obtenerse, con menores relaciones de estirado por hilado, un módulo en húmedo inferior a 7.

Un procedimiento y aparato del tipo ilustrado en las Figuras 2-4 para la humectación de la superficie de los filamentos 16, se describen e ilustran en la solicitud USA No de Serie 847.200, presentada el 31 de Octubre de 1.977, y cuya descripción se incorpora aquí únicamente con fines de referencia.

5

10

5 Como se describe en la solicitud USA No de Serie 938.907, presentada el 1 de Septiembre de 1.978, el porcentaje de agua mezclada con el N-óxido de amina terciaria en el disolvente para la celulosa, variará de uno a otro N-óxido de amina terciaria en una cantidad hasta un máximo de aproximadamente 29% en peso basado en el peso de la solución, pudiéndose encontrar dentro de la gama de 1,4 a 29% en peso aproximadamente, basado en el peso de la solución. La cantidad de celulosa que puede disolverse en el disolvente de acuerdo con la invención, es de 2 a 44% aproximadamente, con preferencia de 10 a 35% en peso aproximadamente, basado en el peso de la solución.

15 Con disolventes en los cuales el N-óxido de amina terciaria es N-óxido de N-metilmorfolina, el contenido en agua del disolvente puede ser de hasta 22% en peso aproximadamente y el contenido en celulosa puede ser de hasta 38% en peso aproximadamente basado en el peso total de la solución. La cantidad de agua a incluir en el disolvente y la cantidad de celulosa que puede ser disuelta en el disolvente cuando éste tiene 20 otros N-óxidos de aminas terciarias, se ofrecen en la Tabla VII.

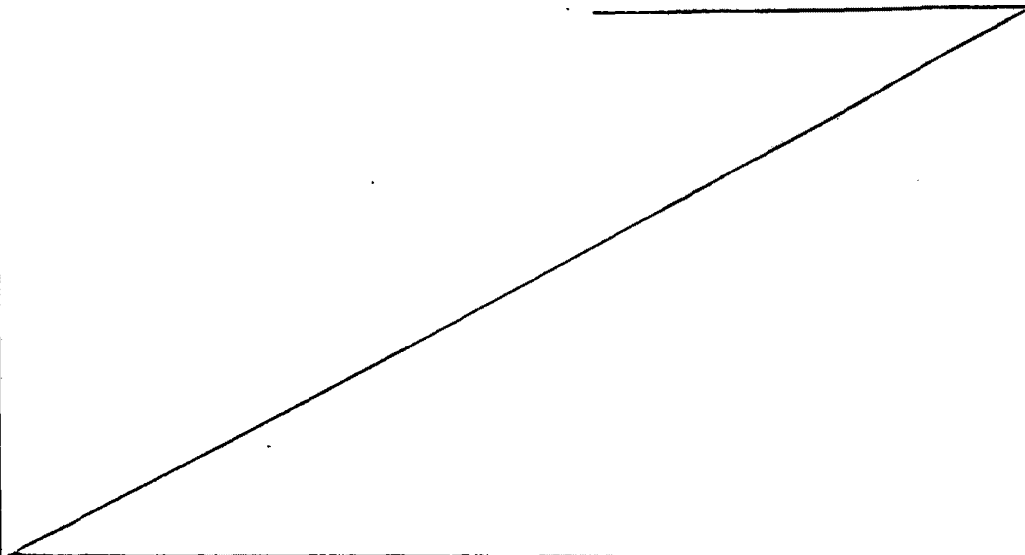


TABLA VII

EJEMPLOS DE DISOLVENTES DE N-ÓXIDO DE AMINA TERCIARIA

<u>N-Óxido de amina terciaria</u>	<u>% agua</u>	<u>% Celulosa</u>
N-Óxido de N-metilmorfolina	hasta 22	hasta 38
N-Óxido de N,N-dimetiletanol amina	hasta 12,5	hasta 31
N-Óxido de N,N-dimetilciclohexilamina	hasta 21	hasta 44
N-Óxido de N-metilhomopiperidina	5,5 - 20	1 - 22
N-Óxido de N,N,N-trietilamina	7 - 29	5 - 15
N-Óxido de 2(2-hidroxiopropoxi)-N-etil-N,N-dimetilamina	5 - 10	2 - 7,5
N-Óxido de metilpiperidina	hasta 17,5	5 - 17,5
N-Óxido de N,N-dimetilbenzilamina	5,5 - 17	1 - 20

Con cada uno de los N-óxidos de amina terciaria, la cantidad de celulosa que puede disolverse disminuirá sustancialmente de forma lineal a medida que aumenta el contenido en agua. El límite inferior de contenido en agua no siempre se obtiene por métodos ordinarios de separación de agua, tal como

5 evaporación. Por ejemplo, el N-óxido de N,N,N-trietilamina comienza a descomponerse a un contenido en agua por debajo del 11% aproximadamente.

Puede emplearse un diluyente orgánico en cantidades de hasta 25% en peso aproximadamente de la solución total como un diluyente poco costoso para el N-óxido de amina terciaria o para rebajar la viscosidad de la solución, si se desea. Resulta

10 adecuado cualquier no-disolvente líquido, orgánico, aprótico, para la celulosa, que no reaccione químicamente con el N-óxido

15 de amina terciaria o cause la degradación de la celulosa y que

tenga un alto grado de polaridad, es decir, un momento dipolar superior a 3,5 Debyes, aproximadamente, tal como por ejemplo, dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidinona, hexametilfosfotriamida, acetonitrilo, sulfolano o similares. En la siguiente Tabla se ofrecen los momentos dipolares de diluyentes líquidos orgánicos descritos anteriormente y que pueden ser utilizados con los disolventes de N-óxido de amina terciaria:

	<u>Compuesto</u>	<u>Momento dipolar</u>
10	N,N-dimetilformamida	3,82 Debyes
	N,N-dimetilacetamida	3,79 Debyes
	Dimetilsulfóxido	3,98-4,3 Debyes
	N-metil-2-pirrolidinona	4,09 Debyes
	Sulfolano	4,69 Debyes
15	Acetonitrilo	3,84 Debyes

Puede emplearse cualquier celulosa adecuada en el proceso tal como, por ejemplo, borras de algodón o diversos grados de celulosa de madera. La celulosa precipitada tiene una estructura de celulosa II en lugar de la estructura de celulosa I nativa.

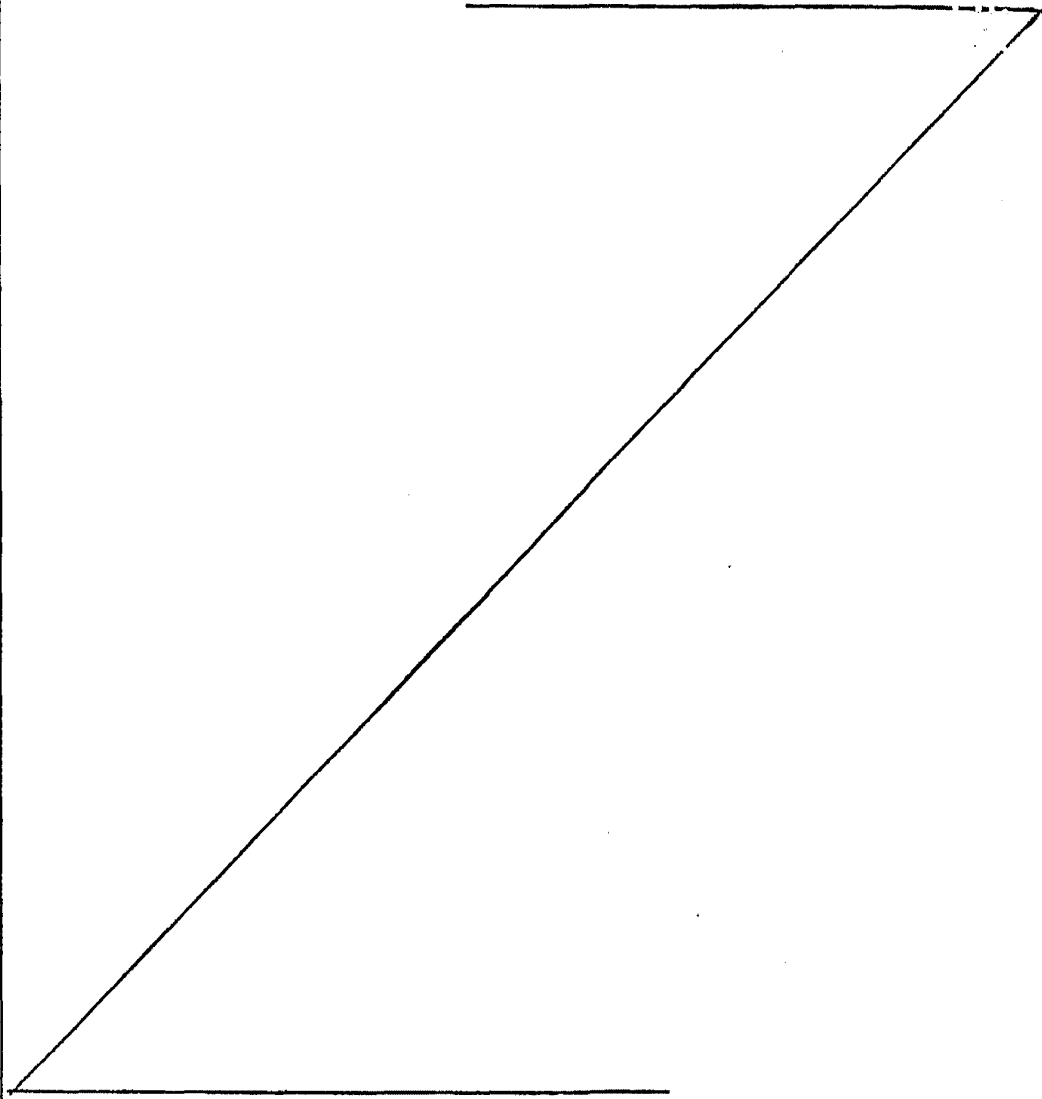
Las fibras cortas preparadas de acuerdo con esta invención pueden utilizarse en la fabricación de almohadillas no tejidas para la absorción de fluidos corporales similares a las almohadillas actualmente producidas con fibras cortas de rayon, tales como tampones, servilletas higiénicas, vendas médicas y similares, mientras que las fibras en forma de hilos pueden tejerse para formar géneros o utilizarse como cordones de refuerzo para artículos elastoméricos o plastoméricos tales como, por ejemplo, como un cordón en cubiertas para vehículos. Las fibras preparadas según la invención son particularmente

útiles para géneros lavables puesto que las mismas no pierden su forma en el lavado y los géneros conformados en tapicerías, etc., no se alargan más a elevada humedad que a baja humedad. Las películas preparadas según esta invención pueden utilizarse como materiales de envoltura y envasado.

5

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

10



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de artículos conformados de celulosa, caracterizado porque comprende las etapas de:

5 (a) disolver celulosa en un disolvente para la misma que contiene un disolvente de N-óxido de amina terciaria para la celulosa y un no-disolvente para la celulosa que es miscible con el disolvente de N-óxido de amina terciaria;

(b) conformar la solución resultante;

10 (c) estirar la solución conformada resultante; y

(d) precipitar la celulosa de la solución conformada resultante para formar un artículo conformado de celulosa con propiedades físicas mejoradas.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el estirado se efectúa con una relación de giro-estirado superior a 3 aproximadamente.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa (b) la solución de celulosa se hila en un fluido no precipitante para preparar un filamento el cual, en la etapa (c), se estira en dicho medio, en presencia todavía de solución, para orientar las moléculas de celulosa y precipitar ulteriormente la celulosa con un no disolvente para la celulosa para fijar las propiedades físicas de la fibra o película resultante, la cual exhibe un alargamiento en estado condicionado aproximadamente igual a su alargamiento en  
25 estado húmedo.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caract-

5 terizado porque en la etapa (b) se extruye la solución de celulosa para conformar la solución como una película o filamento, los cuales, en la etapa (c), se estiran, mientras todavía esta presente solución, para orientar las moléculas y desarrollar propiedades físicas mejoradas en la fibra o película de celulosa; y se precipita la celulosa de dicha solución para fijar sus propiedades sin estirado adicional.

10 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el no-disolvente para la celulosa es agua.

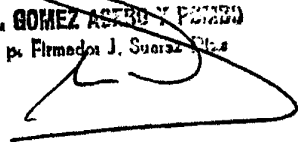
6.- Procedimiento para la producción de artículos conformados de celulosa, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

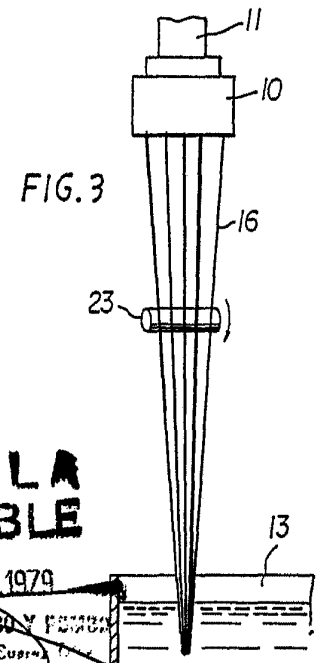
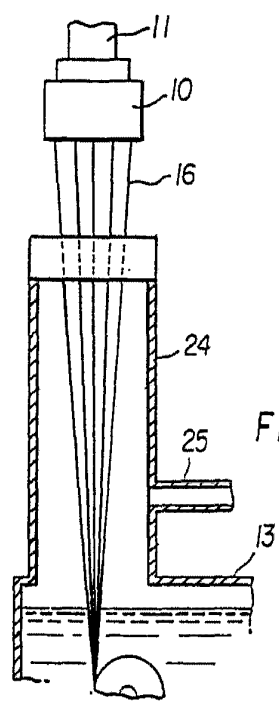
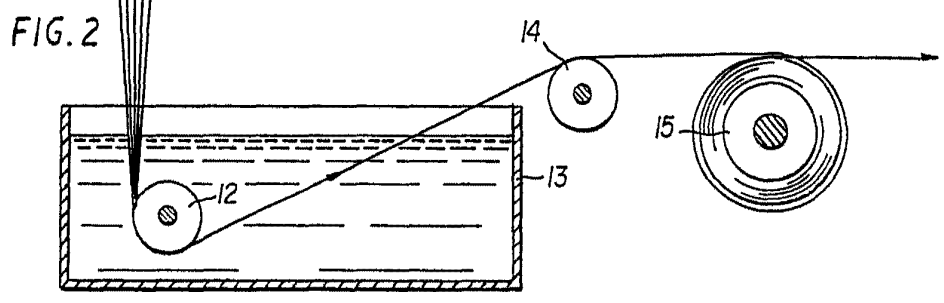
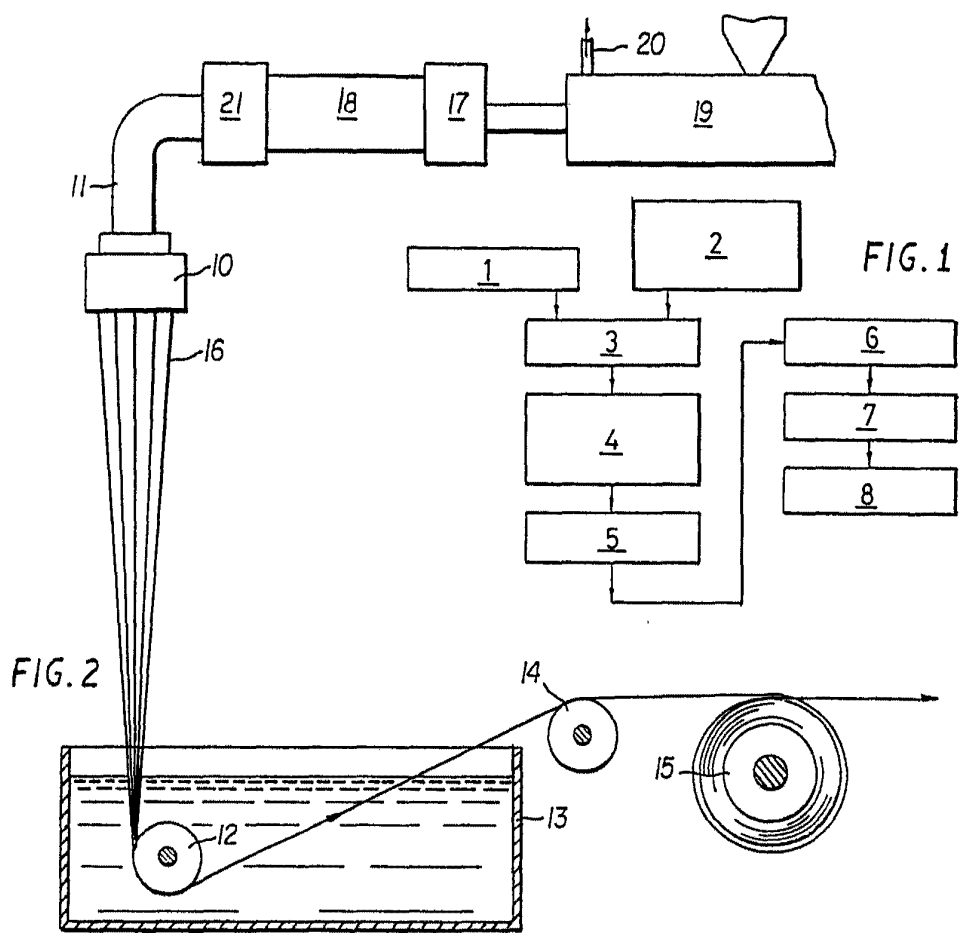
15 Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 4 MAY 1920

AKZONA INCORPORATED.

J. M. GOMEZ ASTIBI Y PARRA  
p. p. Firmado J. Suarez





**ESCALA VARIABLE**

MAQUINA 1. MAYO 1979  
 J. M. GOMEZ ACEBO Y FERRAS  
 P. P. Firmado: J. Suarez