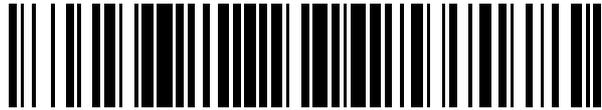


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 351 904**

21 Número de solicitud: 200901249

51 Int. Cl.:

**D01F 2/10**

(2006.01)

**D01F 1/07**

(2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **19.05.2009**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **14.02.2011**

Fecha de la concesión: **12.12.2011**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **22.12.2011**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**22.12.2011**

73 Titular/es:

**VISCOCEL S.L.**  
**AVENIDA DE BURGOS 12**  
**28036 MADRID, ES**

72 Inventor/es:

**BERCERO MIRO, ANGEL y**  
**OREÑA TESOURO, JAVIER**

74 Agente: **Primo de Rivera y Urquijo, José Antonio**

54 Título: **PROCESO PARA LA FABRICACIÓN DE VISCOSA IGNÍFUGA.**

57 Resumen:

Proceso para la fabricación de viscosa ignífuga.

La viscosa ignífuga se obtiene mediante la adición de sílice a la viscosa y posterior fijación de la sílice a la fibra, de manera que la fibra ignífuga final tendrá celulosa regenerada y un polímero silícico que confiere propiedades ignífugas a las fibras. Convencionalmente la regeneración de la viscosa mezcla se lleva a cabo utilizando sulfato de Zinc, mientras que la fase final de lavado de la fibra se lleva a cabo utilizando ácido sulfúrico. Tanto el Zinc como el ácido sulfúrico y el hipoclorito de sodio son productos altamente contaminantes para el medio ambiente. La invención consiste en sustituir el sulfato de Zinc por sulfato de aluminio, por un lado, y sustituir el ácido sulfúrico y el hipoclorito de sodio por peróxido de hidrógeno o agua oxigenada, por otro, con lo que se minimiza extraordinariamente el efecto contaminante del proceso.

ES 2 351 904 B1

**DESCRIPCIÓN**

Proceso para la fabricación de viscosa ignífuga.

**5 Objeto de la invención**

La presente invención se refiere a un nuevo proceso para la fabricación de viscosa ignífuga, entendiéndose como viscosa la celulosa regenerada.

10 El objeto de la invención es introducir una serie de modificaciones en el proceso convencional de obtención de la viscosa, en orden a que dicho proceso resulte menos contaminante desde el punto de vista medioambiental, precisamente por la eliminación en dicho proceso de componentes y aditivos contaminantes.

**Antecedentes de la invención**

15 La primera fibra viscosa (celulosa regenerada) ignífuga sobre la que se tiene conocimiento, fue producida en Finlandia por Kemira en el año 1991, siendo comercializada bajo la denominación "Visil®" denominación que en los últimos años deriva hacia Avilón FR.

20 Recientemente han surgido otros productores de viscosa ignífuga que utilizan la misma técnica que la empleada por Kemira.

Dicha técnica consiste en producir la viscosa ignífuga mediante la adición de sílice a la viscosa y posterior fijación de la sílice a la fibra. Mediante la adición de sílice a la viscosa, la fibra ignífuga final tendrá celulosa regenerada y un polímero silícico que le confiere propiedades ignífugas a la fibra.

25 Este polímero silícico es fijado a la fibra mediante la utilización de sulfato de aluminio en los blanqueos posteriores de la fibra, haciendo que este tipo de fibra mantenga sus propiedades ignífugas incluso después de la acción agresiva de detergentes alcalinos. La utilización de sulfato de aluminio hace que las propiedades ignífugas se mantengan a lo largo del tiempo.

30 La sílice se dosifica sobre la viscosa en masa, con una preparación previa a la misma. La materia prima utilizada es silicato de sodio superneutro o vidrio soluble con una gradación ponderal 3,3/1. La forma de utilizar esta materia prima es  $3,3 \text{ SiO}_2 \times \text{Na}_2\text{O}$ . Este producto es un líquido viscoso, transparente e incoloro de reacción alcalina y soluble en agua en todas las proporciones.

35 Para evitar gelificaciones o solidificaciones se diluye el producto citado en sosa electrolítica, igualmente diluida.

Tras la preparación de la sílice se lleva a cabo una dosificación de la misma sobre la viscosa en masa. La viscosa virgen o pura tiene la siguiente composición aproximada:

- 40 - Celulosa ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ) al 9,36% en peso aproximadamente.  
 - Sosa (NaOH) al 5,5% en peso aproximadamente.  
 45 - Sulfuro de Carbono ( $\text{CS}_2$ ) al 3,5% en peso aproximadamente.  
 - Agua al 81% en peso aproximadamente.

La dosificación de aditivo tiene que ser tal que la viscosa mezcla tenga un contenido de sílice con respecto a celulosa en la viscosa de aproximadamente el 50%.

50 Se procede seguidamente a la regeneración de la viscosa mezcla, para lograrlo dicha viscosa es extruida a través de hileras de muy reducido diámetro en un baño ácido de hilatura, lo que propicia la coagulación de la viscosa y el aditivo.

55 El baño de hilatura convencional sobre el que se coagula la viscosa es conocido como baño Muller, con la siguiente composición:

Densidad	1305,0 gr/l
60 $\text{H}_2\text{SO}_4$	120,0 gr/l
$\text{SO}_4\text{Zn}$	7,5 gr/l
$\text{SO}_4\text{Na}_2$	323,7 gr/l
65 $\text{H}_2\text{O}$	853,8 gr/l
$T^a$	48,0 °C

Finalmente la fibra regenerada es sometida a la acción de un agente blanqueante, concretamente hipoclorito de sodio ( $\text{NaOCl}$ ) y posterior lavado con un anticloro ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Este proceso, si bien ofrece unos resultados satisfactorios, presenta como problema fundamental su efecto contaminante, en particular debido a la utilización de zinc en el baño de coagulación y a la utilización de hipoclorito sódico y ácido sulfúrico en la fase de blanqueo, ya que ello supone la utilización de metales pesados y compuestos organoclorados, altamente contaminantes.

### Descripción de la invención

El proceso que la invención propone, en la línea básica del procedimiento convencional citado, introduce en el mismo una serie de mejoras con las que, como anteriormente se ha dicho, se consigue reducir drásticamente la contaminación generada por el propio proceso.

De forma mas concreta y de acuerdo con una de las características de la invención, se ha previsto que en el baño de coagulación de la fibra en lugar de utilizarse Zinc, como es convencional, se utilice aluminio.

El Zinc se incorporaba convencionalmente al baño de coagulación en forma de sulfato ( $\text{SO}_4\text{Zn}$ ), y de acuerdo con la invención el aluminio se suministra también al baño en forma de sulfato, concretamente en forma de sulfato de aluminio " $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ".

De acuerdo con otra de las características de la invención, la fase de blanqueo de la fibra se lleva a cabo a su vez sustituyendo el hipoclorito de sodio y el ácido sulfúrico utilizados convencionalmente, por agua oxigenada ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Según estas características y como es evidente, al conseguirse la eliminación del Zinc, metal pesado y dañino tanto para el medioambiente como para las personas, se consiguen uno de los efectos perseguidos, el de disminución de la contaminación medioambiental, pero además se fija mejor el ácido polisilícico en forma de polímero silícico en la fibrana, al poner en contacto el aluminio con el ácido polisilícico al inicio de la regeneración de la celulosa, formándose rápidamente silicatos de aluminio que han demostrado ser resistentes a lavados alcalinos posteriores de estas fibras.

En relación con la utilización de agua oxigenada para el lavado de la fibra, cabe señalar también que dicha fibra debe someterse a un baño con una concentración de agua oxigenada de 8 gr/l, a una temperatura de 50°C durante unos 5 minutos.

### Ejemplo de realización de la invención

El proceso consiste esencialmente en la adición de sílice a la viscosa y posterior fijación de aquella a la fibra, de manera que finalmente ésta última tendrá celulosa regenerada y un polímero silícico que confiere propiedades ignífugas a las fibras.

La sílice se dosifica sobre la viscosa en masa, lo que requiere una fase de preparación de la misma. Concretamente la materia prima utilizada es silicato de sodio superneutro o vidrio soluble con una relación ponderal 3,3/1.

Para evitar la producción de gelificaciones o solidificaciones del producto de la viscosa, tal producto se divide usando para ello sosa electrolítica igualmente diluida, de manera que la concentración final de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) en el producto preparado es del 17% en peso, siendo su concentración original del 28%. Para ello se introduce NaOH al 15% en peso en la cantidad necesaria. Esta sosa al 15% es preparada usando sosa electrolítica o sosa al 50% en peso y agua permutizada para evitar impurezas en la preparación.

A título de ejemplo, para preparar un litro de silicato de sodio en condiciones de ser dosificada la viscosa, es necesario utilizar:

- 0,55 l de silicato de sodio al 28% en peso (silicato de sodio superneutro).
- 0,10 l de sosa electrolítica o comercial (50% en peso).
- 0,35 l de agua permutizada.

Primeramente se prepara la sosa diluida al 15% usando 0,10 l de sosa electrolítica y los 0,35 l de agua permutizada, y una vez preparada esta sosa se mezcla con los 0,55 l de silicato de sodio, procediéndose a su homogenización y quedando el producto final en condiciones de ser aplicado a la viscosa en masa debidamente dosificado a la viscosa en masa.

A nivel industrial son necesarios grandes tanques para preparar estas soluciones, motivado por el elevado ratio de dosificación con respecto a la celulosa.

Seguidamente se lleva a cabo la dosificación de sílice a la viscosa en masa.

La dosificación de aditivo tiene que hacer que la viscosa mezcla final (viscosa virgen mas aditivo), tenga un contenido de sílice con respecto a la celulosa de aproximadamente 50%.

Para ello se ha de dosificar el aditivo según el ratio:

Ratio aditivo/viscosa = 24%. (suponiendo que la viscosa virgen Empleada tiene un 9,36% de contenido de celulosa)

Esto significa que por cada litro de viscosa se debe dosificar 0,24 l de aditivo, siendo el aditivo el señalado anteriormente.

Una vez definida la proporción adecuada de sílice/viscosa, se debe mezclar y agitar para lograr una mezcla lo mas homogénea posible, que evite la aparición de aire en la viscosa y que posteriormente impida la hilabilidad de esta viscosa mezcla, lo que puede llevarse a cabo en un tanque con agitador.

Debe lograrse un buen grado de desaireación, para lo que la viscosa mezcla puede ser tratada con algún sistema al efecto(sistema de vacío), sometiendo a la misma a un nivel alto de vacío (-750 mmHg).

A continuación se lleva a cabo la fase de regeneración de la viscosa mezcla, para lo que ésta es coagulada en un baño de hilatura, proceso de coagulación conocido también como "proceso de regeneración de la celulosa".

La viscosa es extraída a través de unas hileras especiales de muy pequeño diámetro de agujero, en un baño de hilatura en el que, como anteriormente se ha dicho, se sustituye el convencional Zinc por aluminio. De forma mas concreta la composición del citado baño de hilatura es la siguiente:

<b>Densidad</b>	<b>1305,0 gr/l</b>
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>120,0 gr/l</b>
<b>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	<b>5 gr/l</b>
<b>SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub></b>	<b>323,7 gr/l</b>
<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>853,8 gr/l</b>
<b>T<sup>a</sup></b>	<b>48,0 °C</b>

El polímero silícico aparece en el seno del filamento de celulosa regenerada y es menor de 10 nanómetros. El grado de abrasividad de esta fibra es bajo, menor que la fibra mate o semi-mate al tratarse de un polímero de tan baja dimensión, en comparación con las partículas aportadas por el dióxido de titanio usado generalmente en las producciones de fibranas mate.

Este polímero y su correcta dispersión en el filamento de fibranas permitirá que las propiedades ignífugas de la fibra sean las adecuadas.

El contenido de sílice con respecto a celulosa + sílice (lo que se conoce como cenizas de la fibra) debe ser del 30 ó 33%. La determinación de las cenizas de la fibra se hace sometiendo a la misma a una temperatura de 750°C durante 90 minutos. El ratio entre el peso inicial de la fibra, después de la calcinación, y el peso inicial de la fibra anhidra, nos indicará el contenido de cenizas de la fibra ignífuga fabricada.

Este contenido permitirá alcanzar un LOI (Limiting Oxygen Index) del 30-33%, siendo este último el parámetro más apreciado por los fabricantes de tejidos ignífugos. Es un indicador que nos dice el contenido de oxígeno que tiene que tener el medio para que la fibra pueda ser quemada. Un valor elevado y superior al 30% representa una alta resistencia a la propagación de la llama

Seguidamente se procede a la fijación del ácido polisilícico a la fibra en orden a conseguir que sea resistente a lavados alcalinos posteriores. Para ello la fibra se somete a un lavado con sulfato de aluminio.

El baño de sulfato de aluminio deberá tener un contenido mínimo de 10 gr/l medidos como alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Este baño debe ser usado sobre la fibra ya cortada, en longitudes que pueden oscilar entre 20 y 120 mm, y debe ser aplicado a alta temperatura, del orden de unos 80°C, y antes del baño de sulfurante en el que se puede utilizar como principio activo el carbonato sódico y sulfuro de sodio o la sosa.

## ES 2 351 904 B1

El procedimiento concluye con el lavado de la fibra, una vez que ésta ha sido regenerada, sometida al baño de aluminio y al baño de sulfurante con carbonato sódico.

5 Dicho lavado se lleva a cabo mediante la acción de un agente blanqueante que, como anteriormente se ha dicho, consiste en peróxido de hidrógeno o agua oxigenada, de manera que la fibra ignífuga queda totalmente libre del cloro que, en forma de hipoclorito de sodio, es utilizado por los blanqueos convencionales.

10 Para ello, como ya se ha mencionado, se somete a la fibra a la acción de un baño de agua oxigenada, con una concentración de 8 gr/l a una temperatura de 50°C durante unos 5 minutos (tiempo de contacto de la fibra con el agua oxigenada).

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**REIVINDICACIONES**

5 1. Proceso para la fabricación de viscosa ignífuga, mediante la adición de sílice a la viscosa y posterior fijación de la sílice a la fibra, en el que se lleva a cabo una primera fase de preparación de la sílice, una segunda fase de dosificación de dicha sílice y aportación de la misma a la viscosa en masa, una tercera fase de regeneración de la viscosa mezcla, una fijación del ácido polisilícico, y finalmente una fase de lavado de la fibra, **caracterizado** porque en la fase de regeneración de la viscosa mezcla, en la que la viscosa es coagulada en un baño de hilatura, en dicho baño se utiliza sulfato de aluminio ( $Al_2(SO_4)_3$ ), el lavado se lleva a cabo mediante la utilización de peróxido de hidrógeno o agua oxigenada ( $H_2O_2$ ).

10 2. Proceso para la fabricación de viscosa ignífuga, según reivindicación 1, **caracterizado** porque la fase de lavado de la fibra se lleva a cabo en un baño con una concentración de agua oxigenada de 8 gr/l a una temperatura del orden de 50°C durante unos 5 minutos.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②<sup>1</sup> N.º solicitud: 200901249

②<sup>2</sup> Fecha de presentación de la solicitud: 19.05.2009

③<sup>2</sup> Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤<sup>1</sup> Int. Cl.: **D01F2/10** (01.01.2006)  
**D01F1/07** (01.01.2006)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 3565749 A (WIZON et al.) 23.02.1971, columna 6, líneas 59-74; ejemplo I.	1-2
A	US 5358679 A (PAREKH et al.) 25.10.1994, columna 6, líneas 4-53; ejemplo 1.	1-2
A	GB 349367 A, 28.05.1931, columna 1, línea 8 – columna 2, línea 53.	1-2
A	GB 162759 A (EMILE BOUILLON; MAXIMILIAN WORMS) 02.05.1921, página 2, líneas 10-23.	1-2
A	US 1906983 A (LOCKHART et al.) 02.05.1933, reivindicación 1.	1-2

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe  
28.01.2011

Examinador  
M. García González

Página  
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

D01F

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXT, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.01.2011

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-2	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-2	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 3565749 A (WIZON et al.) columna 6, líneas 59-74; ejemplo I.	23.02.1971
D02	US 5358679 A (PAREKH et al.) columna 6, líneas 4-53; ejemplo 1.	25.10.1994
D03	GB 349367 A columna 1, línea 8 – columna 2, línea 53.	28.05.1931
D04	GB 162759 A (EMILE BOUILLON; MAXIMILIAN WORMS) página 2, líneas 10-23.	02.05.1921
D05	US 1906983 A (LOCKHART et al.) reivindicación 1.	02.05.1933

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es un proceso para la fabricación de viscosa ignífuga mediante adición y fijación de sílice, en el que se sustituye el sulfato de zinc por sulfato de aluminio en el baño de hilatura donde se coagula la viscosa, y el lavado y blanqueo de la fibra se lleva a cabo con peróxido de hidrógeno.

El documento D01 divulga un procedimiento para fabricar viscosa ignífuga que comprende las siguientes etapas: adición de sílice a la viscosa, regeneración de la viscosa en un baño de coagulación que contiene ácido sulfúrico, sulfato de sodio y sulfato de zinc o de otro metal, y lavado de la fibra. (ver columna 6, líneas 59-74 y ejemplo I)

El documento D02 divulga un proceso de fabricación de viscosa en el que en el baño de coagulación se emplea sulfato de aluminio en lugar de sulfato de zinc. (ver columna 6, líneas 4-53)

El documento D03 divulga un proceso de blanqueo de viscosa que consiste en tratar la viscosa tras su coagulación en un baño con 2-3 g/l de peróxido de hidrógeno durante 4 horas a 60-70°C. (ver columna 2, líneas 46-53)

Ninguno de los documentos citados o cualquier combinación relevante de los mismos revela un proceso para la fabricación de viscosa ignífuga mediante adición y fijación de sílice, en el que se sustituya el sulfato de zinc por sulfato de aluminio en el baño de coagulación, y el lavado y blanqueo de la fibra se realice con peróxido de hidrógeno, tal como se reivindica en la solicitud.

En consecuencia, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1-2 de la solicitud es nueva y se considera que implica actividad inventiva (Art. 6 y 8 LP).