



259183

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
e n  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de AMERICAN VISCOSE CORPORATION, entidad nortea-  
mericana, establecida en 1617, Pennsylvania Boulevard, -  
Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:  
"UN METODO DE PRODUCIR CUERPOS CON FORMA DE CELULOSA RE-  
GENERADA"

---

Este invento se refiere a la producción de cuerpos  
formados de celulosa regenerada a partir de viscosa, y -  
más particularmente a filamentos y fibras de celulosa re-  
generada a partir de viscosa.

5 Los cuerpos formados de celulosa regenerada a par-  
tir de viscosa, tal como filamentos, obtenidos por méto-  
dos corrientes, están constituidos por una piel o por---  
ción de vaina externa, y una porción de núcleo con una -  
línea neta de demarcación entre ambas. La sección trans-  
10 versal de los filamentos presenta una superficie exterior

259183



muy irregular o dentada cuando hay presentes en el baño de hilado incluso pequeñas cantidades de sales de cinc o de algunas otras sales de metales polivalentes. Las porciones de piel y núcleo del filamento representan diferencias estructurales y estas diferentes porciones poseen características diferentes de hinchamiento y tinción, permitiendo estas últimas una fácil identificación de piel y núcleo. La estructura superficial netamente irregular y dentada tiene una resistencia a la abrasión relativamente pequeña y recoge fácilmente partículas extrañas, tal como la suciedad. Aunque la porción de núcleo posee una resistencia a la tracción relativamente elevada, tiene una resistencia a la abrasión baja y una vida de flexión pequeña, está expuesta a fibrilación y es relativamente rígida.

Uno de los usos importantes de los filamentos de rayón viscosa es para reforzar los productos de caucho moldeados, tales como cubiertas de neumáticos de automóvil y análogos. Para dichos fines, la resistencia de los filamentos es una de las consideraciones principales. Es sabido que, en general, cuanto mayor es la uniformidad de la estructura de la celulosa en el filamento, mayor es la tenacidad o resistencia a la tracción. Es sabido que, aumentando la proporción de piel en el filamento, se consiguen mejoramientos, y los filamentos actuales, tal como se utilizan en cubiertas de neumáticos, están constituidos, en general, por 75 %, aproximadamente, por lo menos, de piel. Es sabido que, al torcer filamentos de rayón viscosa, se origina una pérdida apreciable en la resistencia a la tracción, es decir, la resistencia a

259183



5 tracción o tenacidad de un haz de filamentos torcidos es menor que la suma de las tenacidades de los filamentos - sin torcer individuales. En la formación del cordoncillo o una cuerda para neumático, por ejemplo, se tuerce un haz de filamentos en una dirección y la cuerda posterior-  
10 mente, se forma de una pluralidad de dichos haces torcidos, torciéndose los haces torcidos en la dirección opuesta cuando se reúnen para formar la cuerda. A causa de la pérdida de resistencia en el torcido, es de la máxima importancia un mejoramiento muy pequeño en la tenacidad de los filamentos individuales de manera que se obtengan mejoramientos apreciables en la resistencia a la tracción o tenacidad de la cuerda final.

15 Se ha descubierto que pueden conseguirse mejoramientos apreciables en la resistencia de la cuerda, hilando viscosa en un baño de hilado con poco ácido y mucho cinc, en presencia de glioxal. El glioxal puede añadirse al lote de viscosa o puede inyectarse en la corriente de viscosa justamente antes de la extrusión de la viscosa -  
20 por la hilera, o bien, el glioxal puede estar presente en el baño de hilado. La viscosa puede contener modificadores de coagulación que son conocidos en esta técnica, siendo su objeto principal obtener productos de superficie lisa y uniforme constituidos por una gran proporción de piel.  
25

La viscosa puede contener desde 4 %, aproximadamente, hasta 10 %, aproximadamente, de celulosa, escogiéndose la fuente particular de celulosa según sea el uso final a que se destine el producto de celulosa regenerada.  
30 El contenido de sosa cáustica puede variar entre 4 %, --



259183

aproximadamente y 11 %, aproximadamente, y el contenido de disulfuro de carbono puede variar entre 32 %, aproximadamente y 60 %, aproximadamente, preferiblemente entre 35 % y 50 %, calculado con relación al peso de la celulosa. La viscosa debe tener un índice en el ensayo salino por encima de 6, aproximadamente, y preferiblemente de 10 ó más, aproximadamente en el momento del hilado o la extrusión. El ensayo salino es una indicación de la cantidad de disulfuro de carbono añadida a la viscosa y del grado de maduración. El índice de ensayo salino es la concentración mínima % de solución de cloruro sódico a 18° C. necesaria para coagular 3 gotas de viscosa. Se determina dejando caer gota a gota la viscosa en un vaso de precipitados que contenga 40 cc., aproximadamente, de solución de cloruro sódico, a 18° C., mientras se agita. La agitación se continúa durante 90 segundos después de haber añadido la última gota de viscosa.

De un modo genérico, y según la terminología empleada en la técnica, el baño de hilado usado en la práctica del presente invento es un baño de hilado con poco ácido y mucho cinc. El baño debe contener desde 10 %, aproximadamente, hasta 25 %, aproximadamente, de sulfato sódico, y desde 4 %, aproximadamente hasta 15 %, aproximadamente, de sulfato de cinc, preferiblemente desde 15 % a 22 % de sulfato sódico y desde 5 a 12 % de sulfato de cinc. Puede haber presentes otros sulfatos metálicos tales como los de hierro, manganeso, níquel, y análogos, y pueden reemplazar parte del sulfato de cinc. La temperatura del baño de hilado puede variar desde 25° C., aproximadamente, hasta 80° C., aproximadamente, aunque, a --



259183

5 las temperaturas más bajas, no pueden emplearse las con-  
centraciones más elevadas de sulfato sódico, a causa de  
la dificultad de solubilidad. Sin embargo, a las tempera-  
turas preferidas comprendidas entre 45° C., aproximada-  
mente, y 75° C., aproximadamente, la solubilidad no es -  
problema. La temperatura del baño de hilado no es críti-  
ca. Sin embargo, según es bien sabido en la práctica co-  
rriente en esta técnica, algunas de las propiedades físí-  
cas, tal como la resistencia a la tracción, son afecta--  
10 das por la temperatura del baño de hilado. Así, pues, en  
la producción de filamentos para cuerdas de neumático de  
acuerdo con el método de este invento, el baño de hilado  
se mantiene preferiblemente a una temperatura comprendi-  
da entre unos 45° C. y 75° C., de manera que se consiga  
15 la elevada resistencia a la tracción que se desea.

El contenido ácido del baño de hilado se equilibra  
contra la composición de la viscosa. El límite inferior  
de la concentración ácida, según es bien conocido en es-  
ta técnica, está justamente por encima del punto de for-  
20 mación de nudos, es decir, la concentración a la cual apa-  
recen pequeños nudos de viscosa sin coagular en la hebra  
cuando sale del baño de hilado. El contenido ácido del -  
baño de hilado no debe exceder, preferiblemente, de 9 a  
10 %, aproximadamente. Incluso, aunque se prefiere gene-  
25 ralmente que la concentración ácida del baño no exceda -  
de 9 %, aproximadamente, se obtendrán productos satisfac-  
torios con la elevada proporción de piel y alta tenaci--  
dad deseadas, a concentraciones ácidas mayores hasta de  
11 %, si se aumenta suficientemente el contenido de di--  
30 sulfuro de carbono de la viscosa y el sulfato de cinc --

259183



del baño de hilado no está muy por debajo de 8,0 %.

5 Aunque puede emplearse una terminología diversa para indicar el punto en que la viscosa está suficientemente coagulada para permitir la retirada uniforme de la hilera, para los fines de la presente solicitud, se usará la denominación "punto de formación de nudos". Esta concentración ácida inferior se determina fácilmente por -- los expertos en esta técnica observando las fibras según se forman, y no tiene una influencia particular sobre la obtención de productos de alta tenacidad, con mucha piel, en la práctica del presente invento. Es evidente que, a medida que aumenta el contenido de sosa cáustica de la viscosa, se necesita una concentración de ácido mayor de bido al efecto neutralizante parcial de la sosa cáustica incrementada.

10 Los filamentos de celulosa regenerada preparados -- corrientemente a partir de viscosa hilada en un baño de hilado con poco ácido y mucho cinc en presencia de glicoxal tienen una superficie uniforme o no dentada y están constituidos por lo menos en un 75 %, aproximadamente, por piel. Los filamentos producidos de acuerdo con este invento tienen una elevada tenacidad y una mayor vida de flexión, lo cual puede atribuirse a la mayor uniformidad en la estructura de todo el filamento.

25 Como se ha indicado anteriormente, en el torcido -- de haces de filamentos y en la reunión de tales haces -- torcidos para formar cuerdas corrientes según se utilizan para reforzar artículos de caucho moldeados, hay una pérdida de resistencia. Generalmente, al considerar la -- conveniencia de filamentos y fibras para la producción --



de este tipo de cuerda de refuerzo, se hace referencia -  
al factor de "conversión por ciento". La conversión por  
ciento se determina dividiendo la resistencia de la cuer  
da, es decir, la tensión en el punto de rotura por la re  
5 sistencia total de los filamentos sin torcer que forman  
la cuerda, y multiplicando por ciento. El rayón para ---  
cuerda de neumático de que se dispone actualmente en el  
comercio tiene, según se afirma, una conversión por cien  
to promedia de alrededor de 85 %, es decir, una cuerda -  
10 formada de filamentos de rayón tiene una resistencia a  
la tracción de 85 % aproximadamente, de la resistencia a  
la tracción de los filamentos sin torcer reunidos en la  
cuerda. Hay una pérdida apreciablemente menor en la re--  
sistencia a la tracción en la producción de cuerdas tor-  
15 cidas a partir de filamentos preparados de acuerdo con  
el presente invento, en comparación con la pérdida de re-  
sistencia a la tracción de filamentos de rayón de cali--  
dad para cuerda de neumático y de calidad textil corrien  
te. En los ejemplos que siguen, se torcieron catorce --  
20 vueltas por 2,5 cm., haces de filamentos que tenían un  
denier de 1120 a 1130, aproximadamente y que contenían -  
980 filamentos, aproximadamente. Dos de tales haces coci  
dos se reunieron conjuntamente torciendo catorce vueltas  
por 2,5 cm. en la dirección opuesta. Se determinaba la -  
25 tensión necesaria para romper el haz de filamentos sin  
torcer, y se determinaba también la resistencia a la ro-  
tura de la cuerda. Después se calculaba la conversión --  
por ciento, dividiendo la resistencia a la rotura de la  
cuerda por el doble de la resistencia a la rotura del ---  
30 haz de filamentos sin torcer, y multiplicando por ciento.



En general, las cuerdas obtenidas con filamentos tal como se consiguen por el presente invento, tienen una conversión por ciento desde 90 % aproximadamente a 96 %, aproximadamente.

5           La cantidad de glioxal empleada depende de si se incorpora en la viscosa o en el baño de hilado. Son satisfactorias cantidades comprendidas entre 0,5 %, aproximadamente y 4 %, aproximadamente, calculadas con relación al peso de la celulosa contenida en la viscosa, cuando se añade glioxal a la viscosa bien sea el lote total o bien cuando se inyecta en la corriente de viscosa justamente antes de extruir la viscosa por la hilera. Cuando el glioxal se agrega en el baño de hilado, parece que no es crítica la cantidad presente en el baño de hilado. La cantidad puede ser tan baja como 0,005 %, aproximadamente, y puede variar hasta llegar a 1 % y más, calculada con relación al peso del baño de hilado. Teniendo en cuenta el aspecto económico, las proporciones elevadas únicamente aumentan el coste del producto sin conseguir los correspondientes mejoramientos en el producto. En general, se prefiere emplear cantidades desde 0,005 %, aproximadamente, hasta 0,1 %, aproximadamente.

15           Como se ha indicado anteriormente, se prefiere agregar a la viscosa una sustancia o una combinación de sustancias que son bien conocidas en esta técnica y que se suelen denominar modificadores de coagulación. En general, estas sustancias, cuando se agregan a la viscosa, dan lugar a productos constituidos por una gran proporción de piel o sustancialmente de piel por completo, y los productos tienen superficies externas uniformes, no

259183



dentadas. Ejemplos específicos de algunas de estas sus-  
tancias se describen en las siguientes patentes america-  
nas: 2.535.044; 2.536.014; 2.696.423; 2.792.278; 2.792.279;  
2.792.280; 2.792.281; 2.840.448; 2.840.449; 2.841.462; -  
5 2.841.463; 2.845.463; 2.845.327; 2.849.274; 2.852.334; -  
2.853.360; 2.860.480; 2.888.356; 2.890.130; 2.890.131; -  
2.890.132; 2.890.133; 2.892.729; 2.895.787; 2.895.788; -  
2.898.182 y en la patente francesa: 1.162.737. Análoga--  
mente, los aditivos del baño pueden agregarse al baño de  
10 hilado para mejorar las condiciones del hilado, por ejem-  
plo, para rebajar las incrustaciones en la hilera.

En general, estos modificadores de la coagulación  
se agregan a la viscosa en cantidades comprendidas entre  
0,25 %, aproximadamente, y 4 %, aproximadamente, según -  
15 sea el modificador de coagulación específico. Cuando se  
agregan a la viscosa combinaciones de dos o más modifica-  
dores, están presentes en cantidades de 0,25 %, aproxima-  
damente, por lo menos, de cada modificador, y la canti-  
dad total de modificador no pasa generalmente de 4 %, a-  
20 proximadamente. Las cantidades mayores parece que dismi-  
nuyen la resistencia a la tracción de los filamentos. Se  
ha encontrado que son válidos límites análogos cuando se  
agrega glioxal a la viscosa o está presente en el baño -  
de hilado. Por ejemplo, la viscosa puede contener 1,5 %, -  
25 aproximadamente, de glioxal, y 1,5 % de un modificador  
de coagulación conocido, estando basado el porcentaje en  
el peso de la celulosa contenida en la viscosa. Alternativa-  
mente, la viscosa puede contener 1,5 % de cada uno -  
de dos modificadores de coagulación. En los ejemplos que  
30 se describen más adelante, se han incluido modificadores



de coagulación específicos conocidos únicamente con fines ilustrativos.

5 El invento puede ilustrarse específicamente con referencia a la preparación de filamentos de celulosa regenerada a partir de una viscosa que contiene 7,5 % de celulosa, 6,5 % de sosa cáustica, y que posee un contenido total de disulfuro de carbono de 40 %, aproximadamente, calculado con relación al peso de la celulosa. Las soluciones de viscosa se prepararon por xantatación de álcali celulosa introduciendo 40 % de disulfuro de carbono, calculado con relación al peso de la celulosa, y batiendo durante 2 horas y media aproximadamente. El xantato de celulosa se disolvió después en solución de sosa cáustica. La viscosa se dejó luego madurar durante unas 20 horas a 18° C.

15 Se formaron hilos o haces de filamentos por extrusión de viscosa por una hilera para formar un hilo de un denier de 1100, aproximadamente, que contenía unos 980 filamentos. La viscosa tenía un índice salino con cloruro sódico de 10 a 10,5, aproximadamente. Los baños de hilado acuosos contenían 7,2 % de ácido sulfúrico, 15 % de sulfato sódico y 7 % de sulfato de cinc y se mantuvieron a una temperatura de 65° C., aproximadamente. Después de retirar los filamentos de los baños de hilado, se pasaron por un baño acuoso caliente que contenía aproximadamente 4 % de ácido sulfúrico mantenido a una temperatura de unos 90° C. Durante el paso de los filamentos por este baño caliente, se estiraron aproximadamente de 130 % a 150 %.

30 En los ejemplos que figuran en la Tabla I, se hicie



ron adiciones de sustancias a la viscosa, y el porcentaje de las sustancias se indica con relación al peso de la celulosa contenida en la viscosa. La sustancia identificada con DCO es un modificador de coagulación constituido por éteres formados por reacción de aceite de ricino con óxido de etileno, conteniendo la mezcla de éteres un promedio de 81 unidades de óxido de etileno por molécula de aceite de ricino. Los datos que figuran bajo el encabezamiento "sencillos" son la tenacidad, en gramos por denier, y la elongación de los filamentos sin torcer. Los datos que figuran bajo el encabezamiento "cuerda" son la resistencia a la rotura, en kilogramos por centímetro cuadrado, y la elongación de una cuerda formada como se ha descrito arriba.

TABLA I

Sustancia añadida	Tenacidad gr./d.	<u>Sencillos</u>	% Elongación	<u>Cuerda</u>	
				Resistencia a la rotura	% Elongación
0,6 % Glioxal	5,7		9,8 %	1,69	16 %
1,5 % Glioxal	5,83		10,5 %	1,83	15 %
1,5 % DCO					
1,5 % DCO	5,62		9,6	1,80	16 %

En los ejemplos que figuran en la Tabla II, se añadió a la viscosa antes del madurado, una mezcla conocida de modificadores de coagulación, 1,5 % de dimetilamina y 1,5 % de polietilenglicol (Carbowax 1540) y se añadieron a los baños de hilado los porcentajes de glioxal que se indican. Además de la tenacidad de los "sencillos" se da la resistencia a la rotura, en kilogramos por centímetro

259183



tro cuadrado, del hilo sin torcer o del haz de filamen--  
tos. Se incluye también la tenacidad de las cuerdas para  
ilustrar la reducción de resistencia que resulta del tor-  
cido. La conversión por ciento se ha calculado como se -  
describió anteriormente.

5

TABLA II

Glicol en el baño	Sencillos			Cuerda			
	Tenacidad gr./d.	Elongación %	Resistencia a la rotura	Tenacidad gr./d.	Elongación %	Resistencia a la rotura	Conver- sión %
Nada de	5,83	9,4 %	1,015	4,59	16,0 %	1,792	88,3 %
0,005 %	6,32	8,6 %	1,099	5,04	14 %	1,981	90,0 %
0,01 %	5,83	10,8 %	1,015	4,96	17 %	1,946	95,8 %
0,02 %	6,05	9,8 %	1,043	4,96	17 %	1,939	93,0 %
0,05 %	6,05	10,6 %	1,050	4,88	17 %	1,918	91,4 %
0,1 % de de	6,12	9,6 %	1,050	5,00	16 %	1,939	92,3 %

de Estiramiento para este ejemplo: 105 %. Estiramiento de filamentos con rupturas más altas.

de El baño de hilado contenía 15 % de sulfato sódico, 7 % de sulfato de cinc y 5,5 % de ácido sul-  
fúrico.

259183



259183



Los filamentos individuales tienen una superficie uniforme, no dentada, y consisten por lo menos, por 75 % a 100 % de piel. Aunque, en los ejemplos anteriores,-- se ha usado una viscosa de una composición específica, --  
5 da resultado satisfactorio cualquier viscosa que se de-- see y los mejoramientos descritos se consiguen indepen-- dientemente de la composición específica.

La denominación "piel" se emplea para designar la porción de los filamentos de celulosa regenerada que se  
10 tiñe o colorea permanentemente por el siguiente procedi- miento: Se toma una sección de micrótopo de uno o más de los filamentos montada en un bloque de cera y se monta -- sobre una platina con fijador de albúmina de Meyer. Des- pués de quitar la cera con xileno, se coloca la sección  
15 en baños sucesivos de alcohol de 60 % y 30 % durante -- unos pocos momentos cada uno, y luego se tiñe en solu- ción acuosa de Azul Victoria BS conc. al 2 por ciento -- (General Dyestuffs Corp.) durante 1 a 2 horas. Al llegar a este punto, la totalidad de la sección es azul. Enjua-  
20 gando la sección primero con agua destilada y luego con uno o más baños compuestos por 10 % de agua y 90 % de -- dioxano, durante un período que varía de 5 a 30 minutos según el filamento particular, el colorante se elimina to- talmente del núcleo dejándolo restringido a las áreas de  
25 piel.

La presente solicitud que corresponde a la presen- tada en E.U.A., el 2 de Julio de 1959, bajo el número -- 824.478, se acoge a los beneficios del artículo 51 del -- vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



N O T A

259183

5

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

10

1º.- Un método de producir cuerpos con forma de celulosa regenerada por la extrusión de viscosa en un baño de hilatura acuoso, que contiene preferiblemente desde aproximadamente 10 % a 25 % de sulfato sódico, desde aproximadamente 4 % a 15 % de sulfato de zinc y hasta aproximadamente 11 % de ácido sulfúrico, caracterizado por que una viscosa que tiene un ensayo salino al cloruro sódico de por lo menos 6 aproximadamente es expulsada dentro del baño en presencia de glioxal.

15

2º.- Un método según el punto 1º, caracterizado porque la viscosa contiene un modificador de la coagulación.

20

3º.- Un método según el punto 2º, caracterizado porque el modificador de la coagulación es una mezcla de dimetilamina y polietilenglicol, siendo la cantidad de modificador desde aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 4 % referida al peso de la celulosa en la viscosa.

25

4º.- Un método según cualquiera de los puntos 1º a 3º, caracterizado porque el glioxal está presente en la viscosa, siendo la cantidad de glioxal desde aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 4 %, referida al peso de la celulosa en la viscosa y, si se desea, el glioxal es inyectado en la viscosa justamente antes de la extrusión.

30

5º.- Un método según cualquiera de los puntos 1º a

259183



3º, caracterizado porque el glicoxal está presente en el baño de hilatura, siendo la cantidad de glicoxal desde aproximadamente 0,005 % hasta aproximadamente 1 % referida al peso del baño de hilatura.

5                    6º.- Un método de producir cuerpos con forma de celulosa regenerada.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 22 de Mayo de 1914

G.D.S. *fa*