

H/V.



208642

## Memoria Descriptiva

*para*

una Patente de Invención,  
por veinte años en España

*a favor de*

la r.s. Henkel & Cie. G. m. b. H.  
- sociedad alemana -

*residente en*

Düsseldorf-Holthausen (Alemania)  
Henkelstrasse, 67

*por:*

" PROCEDIMIENTO PARA CONVERTIR METILCELULOSAS HUMEDAS Y FIBROSAS EN POLVOS DE RAPIDA DISOLUCION "

=====  
-Prioridad solicitud patente alemana N<sup>o</sup> H 12070 IVc/12o del día  
5 de Abril de 1952 -

=====  
INVENTORES: Dr. Rudolf Köhler, y  
Dr. Werner Scherff;  
ambos de nacionalidad alemana.  
=====



1.- 208642

5 En el secado de metilcelulosas hidratadas, como las que se obtienen en los métodos industriales de metilización, generalmente se originan productos que se disuelven en agua solo muy lentamente. Para utilizar en la práctica estos preparados se requiere sin embargo, que se disuelvan en agua fría lo más rápidamente posible.

10 Ahora bien, se ha descubierto que las metilcelulosas húmedas pueden convertirse en polvos secos, rápidamente solubles en agua fría, cuando una metilcelulosa fibrosa con un contenido de agua de 50 a 70 % en peso, se homogeneiza bajo presión en una pasta prácticamente exenta de fibras, el producto homogeneizado se muele en un dispositivo triturador, gí-  
ratorio con velocidad elevada, y este polvo se seca del modo conocido.

15 La metilcelulosa que se ha de emplear, puede prepararse de celulosas de diversa procedencia, como por ejemplo de celulosa de coníferas o de cascarilla de avena o de trapos de algodón. Pueden aplicarse los más diversos métodos de esterifi-  
cación. Por ejemplo, se puede hacer actuar cloruro de metilo gasiforme sobre la celulosa alcalina; pero según las investiga-  
ciones de la solicitante se puede con especial ventaja hacer  
20 actuar sobre la celulosa alcalina cloruro de metilo líquido en una cantidad ponderal de por lo menos cinco veces la celulosa secada al aire empleada a temperaturas inferiores a 90° C. El  
25 grado de esterificación de las metilcelulosas utilizables puede encontrarse entre 1 y 2,5 mol grupos de éter metílico por radical de glucosa. La metilcelulosa bruta así obtenida contiene

6 ABR.



3.- 208642

5      ba amasadora". En estos dispositivos la metilcelulosa húmeda se transporta por la hélice y al mismo tiempo se pone bajo presión. Las fuerzas cizallantes se originan en las paredes del recipiente, en las paredes de la hélice movida y en el material fluyente. La hélice debe construirse de modo que el material, al atravesar por ella, se someta a una presión creciente. El aumento de presión en la hélice puede ser lineal o no lineal. Mas explicaciones sobre estos dispositivos se encuentran en la revista "Kunststoffe", año 1951, páginas 414-416 y 417-421.

10     A todos los dispositivos adecuados para homogeneizar la metilcelulosa fibrosa y húmeda es común el que las partes movidas del dispositivo homogeneizador que transporta el material, produce también al mismo tiempo la presión ejercida sobre el material. Al atravesar estos dispositivos la masa se calienta. Como

15     la metilcelulosa es insoluble en agua caliente, se recomienda enfriar los aparatos de modo que la temperatura de la metilcelulosa no suba por encima de su punto de coagulación, que se encuentra a unos 60° C. La homogeneización de la masa debe realizarse a temperaturas entre 0 y 50° C, preferentemente entre

20     5 y 35° C. El prensado y amasado debe continuarse hasta que la masa fibrosa se haya transformado en una masa plásticamente deformable y prácticamente exenta de fibras, y que sea traslúcida hasta transparente. Esta fase del procedimiento puede llevarse tan adelante que la masa aparezca como un producto completamente homogéneo y transparente. En el orificio de salida del

25     dispositivo homogeneizador pueden colocarse chapas perforadas, por las que se exprima la pasta homogénea de metilcelulosa bajo fuerte presión en forma de agujas, hilos, cintas o cordones de cualquier sección transversal.



4.-

208642

5 La pasta homogénea y sin fibras de metilcelulosa permite de modo sorprendente molerse en determinados dispositivos trituradores. Para este objeto pueden emplearse dispositivos, en los que el material se muele mediante piezas cortantes y/o percutoras giratorias con velocidad elevada. Han dado buen resultado los molinos llamados de cesto y martillo. Por éstos se entienden molinos cuyos martillos están provistos de filos agudos y/o están circundados de un cesto de chapas perforadas. Pueden también emplearse con resultado para moler la

10 pasta homogénea privada de fibras, los dispositivos propuestos en la patente alemana 747.122 para la trituración de metilcelulosas hidratadas y fibrosas, esto es, no homogeneizadas. El producto de finos granos así obtenido posee sorprendentemente cierta facultad de ser almacenado, siempre que no se comprima demasiado. Antes del secado puede clasificarse el material mediante

15 tamices, corrientes de aire o medidas análogas. El secado debe realizarse a temperaturas superiores al punto de coagulación de la metilcelulosa, esto es, por encima de unos 60° C. Esta fase del procedimiento puede llevarse a cabo en dispositivos

20 secadores conocidos, por ejemplo en secadores de cinta, de platillos o de tambor. Se han comportado como muy convenientes los dispositivos, en los que el material triturado se revuelve en una corriente gaseosa.

25 En el procedimiento del invento se obtiene un polvo fino esparcible, que agitado en una cantidad de agua 10 a 50 veces mayor proporciona en tiempo sorprendentemente breve de 15 a 20 minutos, una disolución completamente homogénea y trabajable, que puede utilizarse como engrudo para papeles pintados y similares, como medio espesador, como medio de trabazón



5.-

208642

para pinturas etc. Para obtener una división más uniforme de los tamaños de los granos, se puede tamizar o moler este polvo, aunque esto no es necesario para lograr que se disuelva bien en agua fría.

5

En las patentes americanas 2 331 864 y 2 331 865 se ha propuesto ya homogeneizar una metilcelulosa acuosa y fibrosa a temperaturas inferiores a 50° C por trabajo mecánico. El material homogeneizado debe secarse y luego molerse. Con este método se intenta resolver el problema de preparar metilcelulosas fácilmente solubles en agua fría por el hecho de que la metilcelulosa fibrosa y húmeda se homogeneiza solo parcialmente, luego se seca y se muele. En la homogeneización completa se obtiene un producto a modo de cuerno, que después de molido, proporciona un polvo solo difícilmente soluble. No se ha dado a conocer que deba ponerse la fase de la molienda por delante de la del secado, para obtener productos fácilmente solubles. También es muy sorprendente que una pasta completamente homogeneizada de metilcelulosa se deje moler. La patente alemana 747 122 describe ciertamente el arrollado y torcido de una metilcelulosa fibrosa y húmeda, pero entonces solo se altera la posición recíproca de las fibras de celulosa, como ya se indica al hablar de "arrollado" o "torcido". Esto nada tiene que ver con la trituración de una pasta homogénea y sin fibras de metilcelulosa. El combinar sucesivamente la homogeneización de la metilcelulosa fibrosa y la molienda de la pasta homogénea para llegar a productos de tan excelente solubilidad, era cosa que tampoco se podía esperar, pues según las indicaciones coincidentes de las dos patentes americanas y de las alemanas citadas, los tratamientos mecánicos, la homogeneización

10

15

20

25



6.-

208642

o la molienda, no debían llevarse demasiado lejos, pues, en caso contrario, al secar se obtienen productos a modo de cuerno poco solubles en agua.

EJEMPLO 1.

5                   Una metilcelulosa con 1,7 grupos metilo/ $C_6H_{10}O_5^-$   
por unidad, obtenida por reacción de celulosa alcalina con cloruro de metilo, se priva de la sal común contenida en ella por lavado con agua caliente. El material fibroso lavado contiene unos 60 % de agua. Este material se prensa enfriando mediante  
10 una prensa helicoidal, con lo que al mismo tiempo se amasa y homogeneiza. Enfriando la prensa, la temperatura del material se mantiene a unos 10-20° C. De la boquilla de la prensa sale el material en forma de un cordón homogéneo a modo de pasta o gelatina. Esta masa se muele inmediatamente en partículas de  
15 unas 0,5 mm de diámetro en un molino de cesto y martillos. Después de secar en un secador de circulación de aire, se origina un material pulveriforme y esparcible que no necesita ulterior elaboración. El peso por litro se encuentra entre 220 y 260 g. El 91 % del material tiene un tamaño de granos situado entre  
20 un tamiz Din 10 hasta Din 40. Revuelto con 30 veces su cantidad de agua, puede en 15 minutos obtenerse una disolución homogénea, adecuada como aglutinante o medio de trabazón de colores para pinturas interiores.

EJEMPLO 2.

25                   Haciendo reaccionar una celulosa alcalina madurada durante unas 24 horas a 20° C, con cloruro de metilo y separando el producto de reacción por lavado con agua caliente, se pre-



7.-

208642

5 para una metilcelulosa fibrosa con un contenido de agua de 60 %. Este material fibroso y deleznable se lleva a un cilindro de 4,2 cm de diámetro interior, en el que por arriba puede meterse un pistón que haga junta hermética, a presión mensurable. El cilindro en su extremo inferior posee un orificio lateral de 1,25 mm de diámetro y 2 cm de longitud. Después de cerrar el cilindro con el émbolo, el aparato se coloca en una prensa hidráulica (diámetro interior del cilindro, 8,0 cm). Ahora el émbolo se mete mediante la prensa en el cilindro lleno de metilcelulosa. A una presión de 30 at (medida en el manómetro de la prensa hidráulica) comienza el material a salir del orificio del cilindro con una velocidad de 0,015 g/seg. Si se eleva la presión a 40 at, entonces la velocidad de extracción se eleva a 0,19 g/seg. En este material puede apreciarse ya claramente la homogeneización realizada; la cual se hace todavía más visible cuando se eleva la presión a 50 o 60 at, con lo que la velocidad de expulsión aumenta a 0,98 o 2,17 g/seg respectivamente. El material homogeneizado a una presión de 50 at, se tritura como se ha descrito en el ejemplo 1 y luego se seca en un secador de placas a temperaturas de 70-80° C haciendo pasar por encima aire, obteniendo un polvo grueso que ha perdido totalmente su estructura fibrosa. Agitándolo en 30 veces su cantidad de agua, después de unos 20 minutos se forma una disolución homogénea y clara que puede emplearse muy bien como medio de trabazón de colores para pinturas interiores.

20  
25 Con auxilio del aparato descrito es posible calcular las relaciones recíprocas de dos condiciones previas necesarias para la homogeneización; la presión ejercida sobre el material y la fluidificación de éste por ello producida, lo



que no es posible o solo muy inexactamente con los dispositivos industriales utilizados para la homogeneización. La curva de fluidez que caracteriza el proceso de corrimiento en un capilar, demuestra, como es sabido, la dependencia de la caída máxima de velocidad  $D$  respecto a la tensión máxima de empuje  $\tau$ .

Una idea general de las derivaciones de esta relación se encuentra en R. Köhler, "Colores, lacas, pinturas", año 1949, nº 2, Pág. 39.

La tensión de empuje  $\tau$  viene dada por la relación

$$\tau = P \cdot \frac{R}{2L},$$

la caída de velocidad  $D$  por la relación:

$$D = Q \cdot \frac{4}{\pi R^3}$$

En estas fórmulas representan:

$P$  la presión en unidades del sistema C.G.S.

$R$  el radio del capilar en cm

$L$  la longitud del capilar en cm

$Q$  la cantidad del material en g salida en un segundo (se pone aproximadamente en lugar del volumen)

Para calcular la presión  $p$  leída en el manómetro de la prensa hidráulica, la presión  $P$  actuante sobre el material, hay que multiplicar  $p$  por

$$\frac{8,0^2}{4,2^2} \cdot 1000 \cdot 981 = 3,57 \cdot 10^6$$

$R$  es = 0,062 cm y  $L$  = 2,0 cm.

Las mediciones y los resultados calculados por ellas se contienen en el siguiente cuadro:



9.-

208642

p atm.	Q g/seg.	$\tau$ Din/cm <sup>2</sup>	D l/seg.	} Temperatura de trabajo, unos 20° C.
30	0,015	1,96 . 10 <sup>6</sup>	80	
40	0,19	2,62 . 10 <sup>6</sup>	1002	
50	0,98	3,27 . 10 <sup>6</sup>	5250	
60	2,17	3,92 . 10 <sup>6</sup>	11600	

5

10

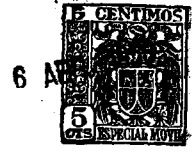
15

20

25

Si en un sistema de coordenadas se pone la caída máxima de velocidad D existente en el capilar en dependencia de la tensión máxima de empuje  $\tau$  actuante allí, entonces se obtiene una curva que con  $\tau \approx 1,5 \cdot 10^6$  Din/cm<sup>2</sup> comienza a la altura de la abscisa ascendiendo primeramente poco al aumentar la tensión de empuje, luego más fuertemente para convertirse en una recta con  $\tau \approx 2,75 \cdot 10^6$ . Esta marcha de la curva es aproximadamente igual en todas las metilcelulosas; la posición de la curva depende de las propiedades del material. Así la tensión de empuje necesaria para iniciar el corrimiento y por tanto para la homogeneización, varía con el contenido de agua del material, el grado de polimerización de la metilcelulosa y con la temperatura. Este "valor umbral" ("yield value" según Bingham) que viene a manifestarse a distancia del punto de intersección de la curva con la abscisa por la ordenada, se reduce al descender la temperatura y al aumentar el contenido de agua, y se eleva al aumentar el grado de polimerización. Además, el escarpe de las curvas se afecta de tal modo con las indicadas propiedades del material que todas las propiedades que reducen el valor umbral, elevan también el escarpe.

De modo completamente general puede afirmarse que la tensión de empuje necesaria para la homogeneización debe



10.-

208642

encontrarse en el orden de magnitud de por lo menos  $10^6$  Din/cm<sup>2</sup>.  
Preferentemente se trabaja en condiciones que correspondan a la porción rectilínea de la curva.

N O T A.  
=====

5

La presente patente de invención comprende las siguientes reivindicaciones:

10

1.- Procedimiento para convertir metilcelulosas húmedas y fibrosas en polvos de rápida disolución, caracterizado porque una metilcelulosa fibrosa con un contenido de agua de 50 - 70 % en peso, se homogeneiza bajo presión, el producto homogeneizado se muele en un dispositivo triturador giratorio con velocidad elevada y este polvo se seca del modo conocido.

15

2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque la homogeneización se realiza bajo presión mediante un dispositivo transportador amasador.

20

3.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 y 2, caracterizado porque el secado se realiza en una corriente gaseosa.

4.- Procedimiento para convertir metilcelulosas húmedas y fibrosas en polvos de rápida disolución.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva.

6 ABR.



11.-

208642

Consta esta memoria de once hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 6 de Abril de 1953.

**GUILLERMO ROER**

A handwritten signature in cursive script, appearing to read "Guillermo Roer", written over a horizontal line.