

222001



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la Solicitud de registro de una

PATENTE de INVENCION

con Prioridad alemana del 19 de Agosto de 1954,

a favor de

Dr. KURT BRATRING, BERLIN-DAHLEM, Gelferstr. 12 (Alemania),

por

"Procedimiento y Aparatos correspondientes para la elaboración de Soluciones de Esteres celulósicos para la fabricación de Películas"

=====

El presente Invento se refiere a un Procedimiento y los Aparatos correspondientes para elaborar Soluciones de Esteres celulósicos para la fabricación de Películas.

5 Es bien conocido por los Idóneos en la materia, que los disolventes orgánicos empleados al fundir las películas a base de Esteres de la celulosa, no han de cumplir tan solamente la función de la simple dispersión y evaporación, sino que ejerce una influencia capital y
10 perenne en el estado material y las propiedades mecánicas de la película en disolución y terminada, respectivamente. -

222001



+ 2 +

15 Se basa este Invento en los conocimientos adquiridos durante la práctica de muchos años, en la elaboración de películas de Celulosa.

20 Se sabe bien que la acetona puede disolver muy rápidamente la borra coloidal a un estado particularmente bajo de viscosidad y que las películas fundidas de tales soluciones, suelen tener, en general, malas condiciones de resistencia.

25 En oposición a ello, se puede conseguir de esta misma borra coloidal y empleando como disolvente el eter-alcohol, unas películas que superan, en cuanto a resistencia a la rotura, muchísimo a las obtenidas por fusión de las soluciones a base de la acetona; sin embargo, se obtienen resultados notablemente inferiores al disolver nuevamente, las películas fundidas con una solución de acetona y después de haberse secado totalmente, en Eter-alcohol y fundiendo, con esta nueva solución, nuevamente películas.

35 Para hacer comprensible el porqué la acción perniciosa de la acetona sobre la nitrocelulosa y que, al medir las propiedades mecánicas de las películas fabricadas sobre esta base, encuentra su expresión matemática, permanece subsistente y que la reducida resistencia después de una redisolución en un disolvente de acción dispersiva menos radical, queda compensada solamen



+ 3 +

te en una parte mínima, cabe opinar, teniendo bien presente el estado actual de las investigaciones hechas, que, en el primero de los casos, quedan destruidas no solamente las cohesiones micelares sino que además sufren una transformación menguante progresiva tanto el volumen como la configuración de las moléculas.

45 Ha sido sumamente difícil sacar directamente un provecho efectivo de las investigaciones y experiencias hechas durante los últimos ocho lustros, para la elaboración de películas de la acetilcelulosa altamente acetilizada, nombrada en lo sucesivo para todos los efectos, "TRIACETATO", , por ser muy restringido el número de los reactivos capaces de ser técnicamente usados para ello.

55 El disolvente empleado con preferencia por la industria para la elaboración de películas "de seguridad", y especialmente desde que el Triacetato ha alcanzado para este fin, una importancia sobresaliente, es el Cloruro de metileno. La amplia dispersión que tiene, p.e., el Triacetato en la solución de cloruro de metileno con la acostumbrada adición de alcohol metílico o etílico, se manifiesta por una parte, por 60 la baja viscosidad de las soluciones, y por otra, por las propiedades mecánicas muy poco satisfactorias de las películas elaboradas a base de él.



+ 4 +

65 De los hidrocarburos del cloro de bajo punto de ebullición, técnicamente empleables, se recurría hasta ahora, como disolvente único para la celulosa acetilica, fuera de al cloruro de metileno, también al cloroformo, pero este último se emplea tan solo raramente a causa de sus propiedades tóxicas.

70 Se ha propuesto para la elaboración de películas de celulosa acetilica, también el empleo de otros hidrocarburos del cloro, como, p.e., cloruro de etileno $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$, Dicloretileno $\text{CHCl} = \text{CHCl}$, Tricloretileno $\text{CHCl} = \text{CCl}_2$, sin embargo, éstos, a causa de su reducido poder disolvente, han podido usarse técnicamente solamente de modo restringido como medios de dilución.

80 En la Patente americana 2,492,978 por ejemplo, se describe la elaboración de una masa para fundir películas a la cual, después de la disolución completa de acetyl-celulosa con alto grado acetilico en una mezcla de cloruro de metileno y metanol, se agregó posteriormente cloruro de etileno.

85 Se ha podido comprobar así, que es posible producir, con disolventes que actuen sobre celulosa acetilica, débilmente dispersivo, principalmente hinchante, empleando fuerzas de acción mecánica, soluciones fluidas que se pueden filtrar de modo acostumbrado y de las cuales se pueden fabricar películas con propie-

222001



+ 5 +

90 dades especialmente valiosas. Si, por ejemplo, se
intenta convertir el Triacetato con cloruro de etileno con adición de algo de alcohol, de modo usual
revolviendo o sacudiéndolo, en solución, se obtiene
una masa translúcida en su mayor parte gelatinosa,
95 en la que, hasta ahora, el cuerpo hinchado hubiera
podido ser disuelto únicamente mediante aclaración
con un muy buen disolvente. Y por ello resulta más
sorprendente el poder llegar a convertir tales ma-
sas hinchadas gelatinosas, en una solución libre de
100 nudos y otros aglomerados sólidos, haciendo actuar
sobre ellas fuerzas mecánicas de modo adecuado.

Ejemplo 1º):

Un recipiente de disolución, por ejemplo,
de la ejecución representada esquemáticamente en 1
105 de la Fig.1 adjunta, se carga de la mezcla siguiente:

12,5 kg de Triacetato
2,5 kg de Trifenilfosfato
75 kg de Cloruro de etileno
10 kg de Metanol

110 La masa se agita mediante las espas 3 solidarias del
eje 2 y se^b obliga a pasar por entre dichas espas 3 y
los brazos 4 solidarios de la cara interior del re-
cipiente, de tal modo que se opera un amasado inten-
sivo y rápido de la sustancia sólida con el disolvente.

222001



+ 6 +

115 Tan pronto como el contenido del recipiente 1
quede convertido en una gelatina claramente trans-
lucida y desmoronable, se la hace circular, abrien-
do el grifo 5 y poniendo en movimiento la bomba de
engranes 6, por las tuberías 7 y 8. Según se podrá
120 verificar observando la parte vertical 8 de la tube-
ría, convenientemente construida de vidrio, desapare-
ce durante este movimiento de bombeo y causado espe-
cialmente por la acción de la bomba de engranes, gran
parte de los nudos gelatinosos y la masa se liquefac-
125 ta más y más.

Después de haber pasado el contenido aproxima-
damente total del recipiente una vez la bomba 6, se
conecta, maniobrando adecuadamente la válvula de tres
vías 9 con el Homogeneizador 10 dentro del cual la
130 masa se fuerza a pasar por un gran número de tubos 11
en los cuales el paso se ha reducido reiteradamente
a rendijas estrechas 12^a y 12^b desplazadas unas con
relación a otras en 90° ; con esta disposición se ob-
tiene una homogeneización tan alta que resulta una
135 disolución muy fluida en la que a penas es posible
percibir, con el ojo desnudo, nudos.

Conectando adecuadamente ahora las válvulas 13
y 14, se envía la totalidad de la solución al reci-
piente-almacén 15 desde donde se la puede hacer cir-



+ 7 +

140 cular una o varias veces, a través de la tubería 16,
por el homogeneizador 10 y el recipiente-almacén 15,
adecuadamente movido por la bomba 6, hasta que haya
quedado absolutamente libre de nudos u otras aglome-
raciones más o menos sólidas.

145 Como muy eficaz a este respecto, ha resultado
también el homogeneizador representado por la Fig.2,
en cuyo homogeneizador 17 se prensa la solución por
una serie de cribas 18 y que consisten alternativa-
mente, en cribas de alambre formadas por un tejido
150 de alambres muy finos y cerrados del tipo denomina-
do "asargado", o de tejido de alambre liso de malla
muy angosta.

Este homogeneizador 17 puede usarse en lugar
del homogeneizador 10 (Fig.1) o bien puede interca-
155 larse suplementariamente, en la circulación; en am-
bos casos se consigue convertir la arriba mencionada
mezcla, una solución totalmente libre de nudos y lis-
ta para la fundición y que bajo cierre hermético (va-
cuo) aún después de un reposo alargado, no se gelati-
160 niza.

Solamente en circunstancias especiales y raras,
será preciso proceder a una nueva filtración del modo
corriente y según se ha explicado en las líneas arri-
ba indicadas.

222001



+ 8 +

165 La solución fusible o fundible obtenida por el
proceso del ejemplo anterior, da películas homogéneas
de transparencia o diafanidad cristalina y de gran re-
sistencia mecánica; el relativamente alto punto de e-
bullición del agente disolvente empleado hace, por o-
170 tra parte, necesaria una desecación a fondo de las pe-
lículas.

Desde hace mas de veinte años ya se conoce la po-
sibilidad de incrementar la velocidad de marcha de la
fundición, sacándolas, no en estado completamente seco
175 sino más bien semi-seco y un tanto gelatinoso, de su
base de fundición y secándolas luego aparte; sin em-
bargo, el aceleramiento en la producción de películas
queda ordinariamente fuertemente limitado por el he-
cho de que las películas quedan del lado contiguo a
180 la base de fundición, aún empleando disolventes con
bajo punto de ebullición, demasiado tiempo en estado
líquido y, por ello, no se pueden desprender sin su-
frir daño.

Ahora bien, se ha podido observar que las solu-
185 ciones homogeneizadas con los medios mecánicos según
el invento, p.e., de Acetilcelulosa, no tienen solamen-
te la propiedad de dar películas con resistencia me-
cánica sorprendentemente alta, sino que después de la
fundición, se congelan, en un tiempo extraordinariamen-
190a te corto, a través de toda la capa que forma la peli-

222001



+ 9 +

190 cula, en una masa gelatinosa lo suficiente consisten-
te y resistente para poder ser separada sin sufrir
daño, de la base de fundición.

Ejemplo 2º):

195	Triacetato	12,5 kg
	Trifenilfosfato	2,5 kg
	Cloruro de Metileno	50,0 kg
	Dicloretileno	30,0 kg
	Alcohol etílico	5,0 kg
		<u>100,0 kg</u>

200 Al trabajar esta mezcla en el recipiente 1 (Fig.1),
se disuelve una parte de la Acetilcelulosa y la parte
restante se hierva. Se obtiene una masa traslucida des-
moronable la cual puede convertirse, de modo análogo
como descrito en el Ejemplo 1º, en una solución diá-
fana y sin nudos. Al fundirla sobre una base-soporte
205 preparada de modo conocido, la capa aplicada se con-
gela en algunos minutos formando una piel extensible
o dilatada que se puede separar sin pegajosidad, y
que da, después de secada, una película claramente
210 transparente y con un alto grado de resistencia.

Se ha podido comprobar que, para la elaboración
de películas a base de la acetilcelulosa de solucio-
nes rápidamente congelantes, según el presente Inven-
to, resulta ventajoso de emplear mezclas de Disolven-
tes combinadas entre sí o con materias no disolven-
tes con un grado de velocidad de evaporación notable-
215 mente diferente entre ellas, especialmente si en la



+ 10 +

220 fase de la solidificación quedan remanentes en la masa gelatinosa de la película, materias que actúan principalmente a modo hinchante o, en un cierto grado también precipitante.

Ejemplo 3º:

	Triacetato	12,5 kg
	Trifenilfosfato	2,5 kg
225	Cloruro de Metileno	40,0 kg
	Dicloretileno	25,0 kg
	Cloruro de etileno	15,0 kg
	Alcohol metílico	5,0 kg
		<hr/>
		100,0 kg

230 Ejemplo 4º:

	Triacetato	12,5 kg
	Trifenilfosfato	2,5 kg
	Cloruro de Metileno	20,0 kg
	Tricloretileno	55,0 kg
235	Methanol	10,0 kg
		<hr/>
		100,0 kg

240 De las mezclas indicadas en los ejemplos 3 y 4, pueden obtenerse, siguiendo el proceso descrito en el ejemplo 1º, unas soluciones que, fundidas sobre una base-soporte fija, por un lado, se solidifican muy rápidamente al estado gelatinoso y por el otro, se convierten en películas de gran resistencia mecánica.

245 De igual modo que, durante la anteriormente descrita operación mecánica, no hay adición de materias para alterar la concentración de la solución a elaborar, no se emplea tampoco medios capaces de actuar sobre el propio Éster celulósico o los reblandecido-

222001



+ 11 +

res y los agentes disolventes, químicamente. -

250 El Éster celulósico sufre al ser tratado con arreglo al Procedimiento según el Invento, aparentemente ninguna depolimerización de las macromoléculas; hay, evidentemente, tan solo un cambio del estado de solución.

255 La dispergencia o dispersión del Éster celulósico conseguida por las materias disolventes y las mezclas de tales materias disolventes bajo la actuación de fuerzas mecánicas mencionadas en los Ejemplos anteriores, resulta ser aún considerable
260 mente menor que con la disolución sencilla del mismo en Cloruro de Metileno con adición de Alcohol, según se ha comprobado por ensayos comparativos ejecutados al efecto.

265 La protección recabada para el Procedimiento descrito en la presente solicitud no debe entenderse restringida a las materias indicadas en los Ejemplos ni a la relación de las mezclas mencionadas, sino debe entenderse extendida también a otros Ésteres celulósicos y otros agentes disolventes y mezclas de los mismos, en cuanto estas últimas estén
270 capacitadas para formar con Ésteres celulósicos, masas gelatinosas que pueden ser convertidas mediante el Procedimiento según el Invento, en soluciones homogéneas.

222001



+ 12 +

275 Igualmente mezclas de disolventes y no disolventes, p.e.^{de}, Cloruro de Metileno y Tetraclorcarbono, o de Hidrocarburos alifáticos o aromáticos pueden ser empleadas.

280 Como Ésteres celulósicos a más del Acetato celulósico, sean indicados al efecto, el Propionato celulósico, el Butirato celulósico y sus Mezclas entre ellos y con el Acetato celulósico.

285 También por lo que a los Aparatos empleados se refiere, la ejecución del Procedimiento no ha de entenderse de modo alguno confinada a los Dispositivos representados esquemáticamente en las Figs. 1 y 2. Las Instalaciones mezcladoras, revolvedoras, amasadoras, sacudidoras empleadas en la Industria, están capacitadas para gelatinizar Mezclas de Ésteres celulósicos con Disolventes de acción hinchante, como, 290 p.e., de las composiciones indicadas en los precedentes Ejemplos; sin embargo. no pueden disolver los cuerpos hinchados que se forman durante la gelatinización y tienen que combinarse, por lo tanto, para ejecutar el Procedimiento según el Invento, con un 295 Homogeneizador.

 Como Homogeneizadores se prestan especialmente Dispositivos en los cuales pueden ser obligados trozos hinchados de Ésteres celulósicos, a pasar bajo

222001



+ 13 +

300 presión, a través de aberturas angostas, rendijas p.e,
como están representados por vía de ejemplo ilustra-
tivo, esquemáticamente en las Figs. 1 y 2 adjuntos y
en los cuales, con una ejecución y disposición adecua-
das, no se producen pérdidas de los productos disol-
305 ventos; sin embargo, la protección solicitada para el
presente Invento, debe extenderse también a otros dis-
positivos en los cuales cuerpos hinchados como los des-
critos, se convierten por golpeo, frotación, estruja-
miento, por Sonido, Altafrecuencia o mediante otro es-
310 trellamiento, como, por ejemplo, al prensarlos a tra-
vés de dispositivos en forma de boquillas, chiclés, y
similares, en soluciones homogéneas de fluir liso
y sin perturbación, y ello también cuando se coadyuve
a la homogeneización con la aportación de calor o frío.

315 En lugar de o juntamente con bombas de engranes
según la descripción precedente, podrán emplearse i-
gualmente otros medios de transporte, p.e., Bombas con
movimiento excéntrico del émbolo.

320 Si bien la aplicación del presente Procedimiento
está intentada preferentemente para la elaboración de
Películas fotográficas y cinematográficas, ofrece, no
obstante, también para la producción de folios de
cualquier clase, tamaño y aplicación, grandes ven-
tajas.

Nº 222.001



222001

+ 14 +

325 La recuperación de los agentes disolventes empleados, así como la de otras adiciones que intervengan en la disolución, puede conseguirse durante la fabricación, muy especialmente al secar los productos formados, por alguno de los modos ya conocidos.

330 Descrita suficientemente en lo que precede, la naturaleza del Invento, así como también unos modos de llevarlo ventajosamente a la práctica, y demostrado ampliamente que
335 constituye un positivo adelanto técnico sobre lo hasta aquí conocido y practicado en este ramo de la Industria productora de Películas vírgenes del país, y teniendo en cuenta que
340 su adopción ha de redundar sin ninguna duda, en beneficio de la Economía Nacional y de la Particular independizándolas de la contribución al Extranjero, se solicita registro de Patente de Invención por veinte años para España, su Protectorado y sus Posesiones, con
345 acogimiento a los beneficios de la Unión Internacional de la Prioridad de la solicitud de la Patente alemana Nº B 32 292 IVc /39b, de fecha de 19 de Agosto de 1954, y con sujeción a la siguiente

222001



+ 15 +

350

NOTA REIVINDICATORIA

1^a) Procedimiento y Aparatos correspondientes para la elaboración de Soluciones de Ésteres celulósicos para la fabricación de Películas, caracterizado porque un recipiente disolvedor se carga con triacetato celulósico, trifenilfosfato, cloruro de etileno y metanol y este conjunto se mezcla y amasa intensivamente por el paso de unos brazos horizontales solidarios de un eje vertical giratorio, por entre unos brazos horizontales antagónicos y solidarios de la envoltura del recipiente, y una vez convertido el contenido del recipiente en una gelatina claramente translúcida y desmoronable, se hace pasar por una bomba de engranes reductora de los nudos gelatinosos y después de haber pasado en circuito la bomba y ya bastante líquida, se intercala en este circuito un homogeneizador adecuadamente agenciado, a través del cual la bomba fuerza a pasar toda la masa que, así, queda convertida en una solución muy fluida y prácticamente libre de nudos apreciables; cerrando ahora el acceso al recipiente disolvedor y estableciendo comunicación con el recipiente-almacén, la bomba envía el producto fluidificado a dicho recipiente-almacén adecuadamente agenciado para repetir en circuito cerrado, el paso de la solución por el homogeneizador.

355

360

365

370

375^a

222001



+ 16 +

- 375 2^a) Procedimiento y Aparatos según la reivindicación 1^a,
caracterizado porque alternativamente, se lleva tam-
bién a cabo empleando el propionato y el butirato
célulósico o sus mezclas con el triacetato celulósico
en combinación con otros agentes disolventes rápi-
dos o lentos e hinchantes, solos o combinados, produc-
tores de masas gelatinosas convertibles por medios
mecánicos, eventualmente con intervención de calor,
en soluciones fluidas homogéneas.
- 380
- 3^a) Procedimiento y Aparatos correspondientes según las
reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado porque el
recipiente disolvedor-mezclador-amasador es un ci-
lindro vertical cuya cara interna lleva distribui-
do uniformemente sobre ella, gran número de brazos
horizontales extendidos radialmente hasta cerca del
centro en el cual gira un eje vertical provisto de
un gran número de aspas que se extienden radialmen-
te entre dichos brazos hasta cerca de la envolvente
del recipiente y en su giro mezclan, estrujan y ama-
san los productos sólidos y líquidos, y comunicando
por su fondo a través de una tubería con válvula, con
una bomba rotativa de engranes y un homogeneizador
cilíndrico horizontal provisto de un gran número de
tubos con paso reducido reiteradamente hasta formar
unas rendijas sumamente estrechas y que están disloca-
- 385
- 390
- 395

222001



+ 17 +

400 das, en 90 ° unas de otras, comunicando la salida de
este aparato condicionalmente con la parte superior
del recipiente disolvedor formando circuito, o con
el recipiente-almacén convenientemente de forma ci-
lindrica vertical y de fondo semiesférico que por
405 su centro, comunica a través de válvulas, con dicha
bomba y el homogeneizador y desde la salida de este
último, a través de tuberías y cerrando su propio cir-
cuito, con su parte superior. La provisión de un se-
gundo homogeneizador horizontal cilíndrico con entra-
410 da y salida laterales por sus testeros cónicos y pro-
visto el interior de la parte cilíndrica, de tabiques
circulares verticales múltiples formados alternativa-
mente por un tejido de alambre asargado muy fino y
un tejido de alambre liso y de malla muy cerrada, y
415 cuyo homogeneizador puede emplearse en lugar del for-
mado con tuberías o conjuntamente con éste. Los apa-
ratos pueden estar provistos de calefacción.

La presente Patente debe recaer sobre:

420 4^a) "Procedimiento y Aparatos correspondientes para la
elaboración de Soluciones de Ésteres celulósicos pa-
ra la fabricación de Películas"

Sean cuales fueren las circunstancias especiales que
concurran con la esencialidad de la Patente descrita
en la presente Memoria, ilustrada por el adjunto Di-
425 bujo y definida por las anteriores Reivindicaciones.

Madrid, 25 de Mayo de 1955.

EL INGENIERO-AGENTE"

Braulio Helguera

P.P.



FIG. 1

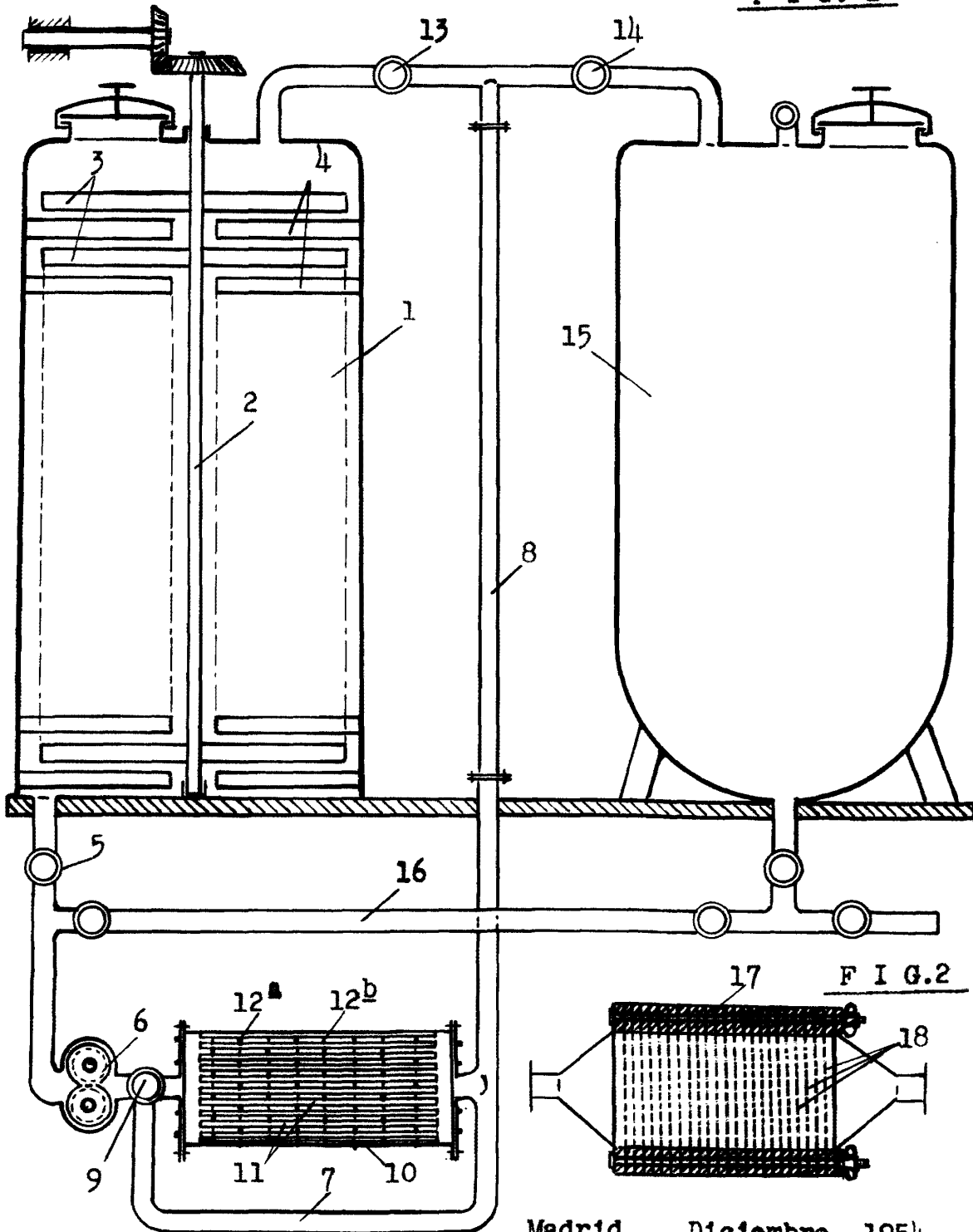
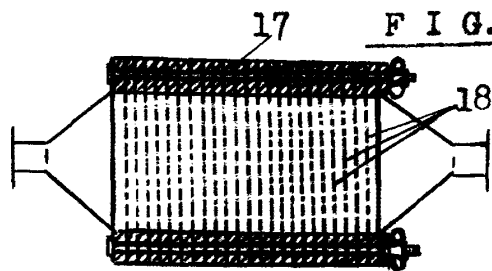


FIG. 2



= ESCALA VARIABLE =

Madrid, Diciembre 1954.
EL INGENIERO=AGENTE
M. Hermann

Dr. KURT BRATRING, BERLIN-DAHLEM, (Alemania).