



P.- 21.795

J 4668.54

271296

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 17 de octubre de 1961, con el número 271.296

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de RAYONIER INCORPORATED, entidad norteamericana, establecida en 161 East 42nd Street, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCIR GRANULOS DE HIDROXIETIL-CELULOSA".

Este invento se refiere a celulosa que haya sido sustituida por injerto con óxido de etileno produciendo hidroxietilcelulosa (HEC) con diversos grados de sustitución, y tiene por objeto conseguir una hidroxietilcelulosa mejorada y un procedimiento de fabricación del producto. La HEC, que se trata de acuerdo con el invento, es un material desmenuzado, fibroso, mullido, de baja densidad y el objeto del invento es la conversión de este material desmenuzado, voluminoso, en un producto de una densidad mucho mayor sin perjudicar su utilidad en cuanto a su conversión en otros productos fi-

10

271296



nales de HEC. El objeto del invento se consigue granulando los grumos en condiciones cuidadosamente controladas.

El invento se basa en nuestro descubrimiento de una relación crítica entre la densidad aparente, el contenido en humedad, dispersante y lubricante de la fibra añadido internamente, el mullido previo y el grado de sustitución de la fibra. Los gránulos de HEC producidos de acuerdo con el invento se encuentran en una forma excelente para la venta, ya que pueden envasarse, transportarse económicamente, almacenarse en un espacio relativamente pequeño, y pueden tratarse por el usuario final o fabricante de productos, prácticamente con la misma facilidad de solubilización y dispersión que en los grumos sueltos originales.

Durante el transcurso de nuestras investigaciones, hemos encontrado problemas para la obtención de un producto granulado de densidad elevada apropiada que vuelva a dispersarse en agua, dando lugar nuevamente a una masa fibrosa suelta sin producir una consolidación perjudicial de la fibra, que da lugar al satinado o endurecimiento de la superficie. Esta parte satinada no se dispersa con facilidad en agua y da lugar a una rápida solución en álcali diluido. Hemos encontrado que un mullido previo con un lubricante de la fibra, que es también un agente dispersante, así como lubricante, es un auxiliar necesario para conseguir un intervalo reducido de contenido de humedad de los grumos de HEC y un intervalo reducido de densidad del gránulo, dentro del cual puedan producirse económicamente gránulos de HEC y tengan la dispersabilidad que es necesaria para su utilización práctica convirtiéndose en formas solubles o dispersables.

El material desmenuzado de HEC preferido que se manipula en este invento tiene una cantidad tal de sustitución

271296



con óxido de etileno que es esencialmente insoluble en agua, pero soluble en sosa caústica diluída y es apropiado para dar soluciones formadoras de filamentos y de películas para su conversión en filamentos o películas fuertes transparentes de HEC y otros productos. Es importante que la cantidad de sustitución por óxido de etileno sea tal que la HEC se encuentre en un estado fibroso y que el límite inferior se encuentre por encima de un 2% para hacer posible que la HEC se disuelva en disolución de hidróxido sódico diluído, y que el límite superior de sustitución no sea superior a un 8% en peso para evitar el hinchamiento y al menos una solubilidad parcial en agua.

Los grumos de HEC pueden obtenerse a partir de linternas de algodón o pulpa de madera, de preferencia a partir de celulosa que tenga una longitud de cadena uniforme, que se convierte en celulosa alcalina y se hace reaccionar con óxido de etileno. En beneficio del control y calidad del producto, es importante que la sustitución sea uniforme, en cualquier dado grado, y para este fin, preferimos formar la HEC de acuerdo con el procedimiento de Mitchell y col., patente de los EE.UU. No. 2.847.411, del 12 de Agosto de 1958.

Es importante obtener una densidad elevada para lograr una economía del transporte y tener, sin embargo, un producto que pueda dispersarse libremente en forma de fibras aisladas en agua como fase preliminar de tratamiento de la HEC por el usuario final. Con objeto de dispersar o disolver la HEC de una forma práctica, es necesario que en una primera fase el gránulo se desintegre rápida y uniformemente en agua dando una pasta dispersa o fibrosa, generalmente con la ayuda

271296



de alguna agitación mecánica. A continuación, puede añadirse álcali para solubilizar en una segunda fase. Cuando sea necesario, una tercera fase de enfriamiento mejorará la calidad de la solución. Si no se controlan y equilibran cuidadosamente el contenido de humedad de los grumos, dispersante adicional, mullido previo y el grado de compresión, los gránulos resultan satinados o endurecidos en la envoltura, y, como consecuencia de ello, las fibras no se separan durante la nueva dispersión y al intentar disolverlas en álcali diluido se origina una masa viscosa que tiene una capacidad de filtración muy reducida.

Existen diversos factores, que forman parte del procedimiento de tratamiento, y condiciones que, en conjunto, determinan la posibilidad comercial de producción de los gránulos y pueden indicarse mediante la expresión "capacidad de tratamiento", que comprende características operativas tales como, por ejemplo, consumo de energía durante el granulado, cantidad de material de reciclado en la operación de granulado, capacidad real de granulado, es decir, si se forma un gránulo compacto que pueda someterse al tratamiento posterior, facilidad de secado del gránulo, y cantidad de material de reciclado durante el secado y degradación del producto durante la formación de los gránulos. Las características de los gránulos importantes para el usuario eventual de los gránulos de HEC pueden expresarse mediante el término "dispersabilidad". Una de las características más importantes de esta clase es la dispersabilidad en agua, ya que la primera fase para preparar una solución alcalina de HEC es la dispersión del gránulo en agua, produciendo una forma de fibras aisladas sin agregados de fibras. Directa-

271296



mente relacionada con la dispersabilidad, dentro de un período de mezclado realista, se encuentra la posibilidad de filtración de la solución alcalina de HEC resultante.

5 El problema que ha conseguido resolver este invento es la producción de gránulos densos en condiciones de tratamiento que son económicas para el fabricante de los gránulos y la obtención de gránulos que tienen las propiedades físicas y químicas de una buena dispersabilidad y, por lo tanto, que son susceptibles de un tratamiento práctico por el usuario final.

10 Hemos descubierto que si el contenido en humedad de la HEC inicial con un 4%, aproximadamente, de sustitución es menor del 45%, la densidad aparente, no puede tener valores prácticos sin que se obtenga satinado y sin perjudicar la dispersabilidad de la HEC y que si el contenido en humedad es superior al 60%, la HEC no puede comprimirse dando un gránulo estable.

15 Por debajo de, aproximadamente un 40% de contenido en humedad en el material de alimentación de HEC, pueden obtenerse gránulos, si bien sacrificando la capacidad de tratamiento y la dispersabilidad posterior. Cuando el contenido en humedad desciende por debajo de un 40%, se forman gránulos extraordinariamente duros (con un consumo excesivo de energía), que se satinan perjudicialmente y los gránulos resultantes no tienen utilidad. El intervalo límite práctico del contenido en humedad es de un 40 a un 60%, mientras que el intervalo óptimo comercial para granular un material desmenuzado de HEC se halla en el intervalo del 50 al 55% de contenido en humedad. La densidad aparente de los gránulos desciende al aumentar el contenido en humedad.

271296



de la HEC de partida. Pasando de un 60% de contenido en humedad en la HEC de partida, no tiene lugar formación de gránulos, pasando los grumos desmenuzados a través del molino de granulación prácticamente inalterado.

5 Hemos descubierto, asimismo, que la incorporación de una pequeña cantidad de un lubricante a las fibras de HEC conduce a una facilidad de mullido y a una formación uniforme del gránulo con un consumo de energía reducido, así como a un comportamiento satisfactorio en cuanto a la posibilidad de volver a dispersarse. Un material tensoactivo, como, por ejemplo, Tetronic 304, Fluronic L-64 ó Carbowax 1540, no solamente aumenta la capacidad de tratamiento, reduciendo la energía de granulado de los grumos y aumentando la densidad aparente, sino que, también, proporciona un agente de penetración incorporado que aumenta la dispersabilidad del gránulo para su empleo posterior. El lubricante de la fibra hace posible que el gránulo sea comprimido, dando una densidad aparente mayor con menos esfuerzo y sin perjudicar la calidad de los gránulos (satinado). La adición del lubricante de la fibra, en cantidades que varían de 0,05 a 0,20% referido a la celulosa, modifica estas características y aumenta el área útil de granulado. Esto, en efecto, da lugar a unas características mejoradas de los gránulos producidos en los intervalos antes citados.

25 Después de ajustar la humedad y de la adición del lubricante y dispersante de la fibra que actúa doblemente es esencial un desmenuzado o mullido para conseguir una alimentación uniforme del material fibroso en la superficie del molde, estando dicho material esencialmente exento de

296



nudos; es más uniforme y exento de nudos si se utiliza un producto adicional del tipo anteriormente citado.

5 El agente tensoactivo deseado no sólo debe lubricar durante el desmenuzamiento y granulado, sino que debe actuar como agente humectante, auxiliar de penetración y dispersante de la fibra, cuando el gránulo haya de volver a dispersarse posteriormente. El agente tensoactivo debe ser, asimismo, compatible y debe ser conveniente en el proceso en el que haya de utilizarse el gránulo. Los materia-
10 les más apropiado para dicho uso son los polietilenglicoles sencillos y los polietilen-polipropilenglicoles complejos, como, por ejemplo, los Carbowaxes, Pluronic y Tetro-nics.

15 La densidad de los gránulos se determina en gramos por centímetro cúbico y varía desde un intervalo elevado de 0,48 a 0,56 para un contenido de humedad del 40% al intervalo inferior de 0,32 a 0,4 para un contenido de humedad del 55%. Las densidades para contenidos intermedios de
20 humedad varían proporcionalmente entre estos límites superior e inferior, y la adición de un lubricante de la fibra comparable al Pluronic L-64 permite aumentar uniformemente la densidad en un 10 ó incluso un 20% sin un efecto perjudicial en la dispersabilidad del gránulo para cada grado de humedad.

25 La facilidad de dispersión puede determinarse mediante la inspección visual cuando se desintegran o separan los gránulos del invento dando fibras sueltas en agua; los gránulos satisfactorios se separan produciendo una masa fibrosa en pocos segundos o minutos; los gránulos deficientes tardan horas. Sin embargo, una medida más técnica de
30

2712967



la dispersabilidad de los tipos solubles en álcali se determina midiendo la capacidad de filtración de una solución de sosa cáustica de los gránulos de HEC según los procedimientos normalizados de dispersión. Esto se realiza determinando la cantidad de solución en gramos que ha de pasar a través de un centímetro cuadrado de superficie filtrante hasta que quede obstruido con residuos insolubles.

El porcentaje de humedad en los gramos de HEC a que se ha hecho referencia aquí se termina por los métodos ordinarios haciendo referencia a la diferencia del peso, tal cual al peso "seco en estufa".

Los siguientes ejemplos aclaran la producción de gránulos de acuerdo con el invento y sus propiedades comparativas:

EJEMPLO I.

Un material inicial de HEC (con un 4% de sustitución con óxido de etileno), con un contenido de humedad uniforme (45% de humedad, 55% de HEC completamente seca), y que contenía 0,1% del agente tensoactivo PLURONIC L-64, se esponjó dando una masa fibrosa, uniformemente dividida, mediante un sólo paso por un aparato desmenuzador de 30 cm. Estos grumos esponjados se introdujeron, a continuación, en un molino de granulación de laboratorio provisto de una hilera con un tamaño de agujero de 0,63 cm. La masa desmenuzada lubricada se comprimió por los orificios de la hilera de 0,63 cm. y se cortó a longitudes de, aproximadamente, 1,27 cm. después de la extrusión. Se empleó una separación de 0,015 cm. entre la hilera y el rodillo de presión. Se mantuvo una velocidad de alimentación uniforme, con uniformidad concomitante del producto saliente. Se formaron gránulos bien formados, sin satinado superficial, sin una sobrecarga del apa -

271296



rato de granulaci3n y sin un excesivo consumo de energa. Estos gr3nulos se secaron en un secador de tipo rotatorio hasta un contenido de humedad del 7% (93% de HEC completamente seca).

5 Estos gr3nulos secos tenan una densidad aparente de 0,48 gr/cm³ y un contenido en finos menor del 1%. El producto tena un brillo (reflectividad) igual al de los grupos originales, lo que indica ausencia de un exceso de calor originado debido a la fricci3n. La dispersabilidad, 10 determinada por el tiempo de desintegraci3n en agua en forma de fibras aisladas, fue menor de un minuto. La capacidad de filtraci3n de una soluci3n alcalina (8,0% HEC/7,0% NaOH), preparada a partir de estos gr3nulos, tena un valor de obturaci3n de 500 g/cm². La capacidad de filtraci3n 15 del material original fue, asimismo, de 500 g/cm².

Los gr3nulos formados an3logamente a partir de un material sustituido en un 8% se comportaron mejor, dando una densidad de 0,48-0,56 g/cm³ cuando la humedad se rebaj3 al 45 - 48%.

20 Cuando el Pluronic L-64 se sustituy3 por Carbowax, el comportamiento fue an3logo en la granulaci3n, pero la dispersi3n de los gr3nulos as3 formados fue m3s lenta y la capacidad de filtraci3n fue de 450 en vez de 500.

EJEMPLO II

25 Se utilizaron las mismas condiciones empleadas en el ejemplo I, excepto que el material de alimentaci3n en grupos no contenan nada de agente tensoactivo Pluronic L-64 aadido. El consumo de energa del molino de granulaci3n fue 1/3 mayor que el encontrado en el ejemplo I. La densidad aparente del producto granulado fue de 0,51 g/cm³. La temperatu- 30

271296



ra de la hilera de granulación durante la operación fué claramente superior a la del ejemplo I, y la temperatura del producto saliente fué, por consiguiente, mayor; algunos de los gránulos presentaban signos de tostado.

5 La dispersabilidad en agua de estos gránulos fué sin duda peor que la de los del ejemplo I, precisando unos 3 minutos de mezclado a velocidad elevada para alcanzar una dispersión completa de las fibras. La capacidad de filtración de una solución normal 8,0/7,0, fué, asimismo,
10 no, algo menor, dando un valor de obstrucción de 400 g/cm².

EJEMPLO III

Grumos de HEC, con un 4% de sustitución de óxido de etileno y un 60% de contenido en humedad (40% de HEC
15 completamente seca), que no contenía nada de Pluronic L-64 como agente tensoactivo, se introdujeron en el molino de granulación después de mullido a la misma velocidad que en el ejemplo I. El material fibroso salió por la hilera sin una consolidación apreciable y no tuvo
20 lugar más que poca o ninguna formación de gránulos. El material saliente del molino se hallaba todavía en forma de gránulos, con una densidad solamente superior (0,19 g/cm³) que el material de alimentación (0,16 g/cm³). El material procedente del molino de granulación no era
25 muy diferente del material de alimentación y era esencialmente incapaz de granularse.

Un material análogo con un 58% de humedad se granuló dando una densidad aparente de 0,32 - 0,35 g/cm³.

EJEMPLO IV

30 Grumos de HEC, previamente mullidos, (con un 4%

271296



5 4ª.- El procedimiento del punto 1ª, que comprende com-
primir los grupos a una gama elevada de densidad aparente
que varía de 32 a 34 cuando el contenido de humedad es de
50% a una gama baja de 28 a 30 cuando el contenido de hume-
dad es de 55%.

5ª.- Un procedimiento de producir granulos de hidroxie-
tilcelulosa.

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

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

Madrid,

P. A.