P-24.670

K 2322. 54

17 SEP. 1963

288246

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

e n

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:

"PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA OBTENER SOLUCIONES CLARAS Y FILTRABLES DE HIDROXIETILCELULOSA"

Este invento se refiere a hidroxietilcelulosa (HEC) y tiene por objeto proporcionar un procedimiento mejorado para disolver HEC en soluciones acuosas de hidróxido sódico con el fin de formar soluciones filtrables claras. El invento se refiere a la solubilidad en soluciones

17 SEP

diluidas de hidróxido sódico de HEC que tienen límites de sustitución de óxido de etileno que varían desde 3,8 a 4,2 %, que es un compuesto químico insoluble en agua.

Según sea la cantidad de óxido de etileno sustituido sobre la celulosa, una HEC puede variar desde solubilidad completa acuosa hasta insolubilidad en solución de hidróxido sódico al 18%. Cuando la cantidad de sustitución de óxido de etileno varía desde 2%, aproximadamente, hasta 8%, aproximadamente, en peso, la HEC es insoluble en agua pero soluble en soluciones de hidróxido sódico entre 5 y 10%, con tal que se emplee enfriamiento.

A pesar de las características de solubilidad sustancial de la HEC que tiene desde 3,8 a 4,2 % de óxido de etileno en soluciones acuosas diluidas de hidróxido sódico, no se ha podido disponer de ningún medio seguro o de confianza para disolver de modo eficaz la HEC con el fín de obtener soluciones claras y filtrables. Para utilizar HEC en la formación de películas claras, etc., es necesario tener una solución clara y filtrable, es decir, que esté libre de turbidez y residuos de fibra.

Este invento se basa en nuestro descubrimiento de una relación bastante rigurosa entre la concentración de HEC y la concentración de hidróxido sódico empleada en la formulación de composiciones de mezclador que conducirá a soluciones claras, que se pueden filtrar de modo práctico. Para que una solución pueda filtrarse en operaciones comerciales prácticas, tiene que estar prácticamente exenta de material mucilaginoso que contenga residuos fibrosos muy hinchados que taponan el fil

288246

tro. Igualmente, para que la solución sea clara, tiene que estar prácticamente libre de fragmentos insolubles que ocasionan películas turbias.

Esta fase de la composición del invento se ilustra del modo más conveniente por medio de un diagrama triangular que define la relación entre la concentración de HEC y la concentración de hidróxido sódico en la solución para formar soluciones claras que pueden filtrarse sin dificultad.

En los dibujos adjuntos,

La figura 1 es un diagrama de fase sobre coordenadas triangulares que muestra el área de las soluciones filtrables claras del invento, y

La figura 2 es un diagrama de una disposición de aparato para poner en práctica un procedimiento del invento.

Actualmente se conoce ya de modo general cómo tratar la celulosa con el fin de conseguir a la vez alcalinización uniforme y eterificación uniforme para obtener HEC que contenga de 2 a 8% de óxido de etileno sustituido, que es soluble prácticamente de modo total en soluciones diluidas de hidróxido sódico pero insoluble en agua. Una operación de este tipo se encuentra descrita en la patente americana de Mitchell y col. nº 2.847.411, de 12 de Agosto de 1958. Sin embargo, este invento se refiere a HEC que tiene límites muy estrechos de sustitución de óxido de etileno que varían desde 3,8 a 4,2% de óxido de etileno basado en el peso seco en estufa de la HEC, ya que, en estos límites de sustitución, particularmente útiles para la fabricación

288240

de películas, la concentración de HEC puede relacionarse con una concentración particular de hidróxido sódico que elimina la incertidumbre y la probabilidad de formación de soluciones filtrables claras en operaciones comerciales prácticas.

El invento se realiza de modo preferible y ventajoso en una serie de operaciones que dispersan y solubilizan la HEC que tiene una cantidad particular de sustitución de óxido de etileno en una solución particular de hidróxido sódico.

Para obtener el máximo beneficio de las formulaciones críticas descritas, especialmente en composiciones con poco álcali y mucha HEC, a las que se denomina soluciones "pobres", hemos encontrado que es insospechadamente ventajoso emplear un orden de mezclado con bomba continua de ciclo corto según se ilustra esquemáticamente en la figura 2. Este concepto se utiliza en forma preferida para producir en un ciclo de 10-20 minutos, una solución que tiene unas propiedades de filtración sorprendentemente favorables. Normalmente, la disolución de derivados de celulosa requiere ciclos largos (2-4 horas) para el mezclado en operaciones discontinuas en las que se realiza un trabajo intenso durante el mezclado, se origina mucho calor y se requiere mucha refrigeración.

En el procedimiento de nuestro invento, la HEC en forma de grumos (con o sin álcali residual de la reacción) se carga simultáneamente con solución diluida de hidróxido sódico en proporciones tales que resulten composiciones comprendidas dentro del área de sombra clara de la figura 1, a través de una serie de operaciones en

288246

una disposición de aparato según se ilustra en la figura 2. En este aparato, la HEC y la solución de hidróxido sódico mezcladas se cargan en un quebrantador que alimenta continuamente a través de un mezclador de dispersión de alto corte, en un mezclador, luego a través de una unidad de enfriamiento para solubilizar, después una unidad de calentamiento, filtro y desaireador continuo del tipo de película descendente, que proporciona en menos de una hora una solución lista para colada que necesitaría usualmente 48 horas para la preparación de acuerdo con las prácticas hasta ahora conocidas.

La alimentación puede realizarse con un dispositivo de tipo de hélice 1 que deposita la mezcla en un mezclador Abbe o bien, un Vissolver Baker-Perkins (parcialmente lleno) o equipo equivalente del mismo tipo que un quebrantador continuo que moja la totalidad de las fibras de modo instántaneo y uniforme a la composición deseada, evitando así la tendencia de la HEC a agregarse en forma de grumos gelatinosos, que se disuelven con dificultad. La papilla fibrosa rebosa luego hasta un mezclador de gran corte 3, por ejemplo un Reitz Disintegrator, mezclador de tubería Oakes, mezclador Cowles de alto corte o equipo equivalente. La solución procedente del mezclador de alto corte pasa continuamente a un mezclador 4 donde se agita la solución con un impulsor y luego pasa a una unidad de enfriamiento 5 que actúa en la proximidad de la temperatura de congelación (por ejemplo 5º C.), que puede ser un refrigerador de placas DeLaval o un refrigerador de superficie rascada Vogt. La corriente se hace pasar luego a través de una unidad

288246

de calentamiento 6 para calentar y disminuir la viscosidad antes de la filtración y la desaireación. La filtración puede realizarse en una unidad de tipo de placa y bastidor 7, dispuesta preferiblemente para utilizar lavado de retorno y fieltros de nylon, o filtros de celulosa corrientes. La desaireación se realiza preferiblemente en un desaireador de película 8 del tipo de película delgada súbito. La totalidad de las operaciones de mezclado puede hacerse de modo automático para ahorrar tiempo y mano de obra y conseguir, a la vez, soluciones de HEC mejores en lo que se refiere a ausencia de residuos fibrosos sin disolver.

Como se ve en la figura 1, el invento se refiere a soluciones que contienen desde 4% a 10%, aproximadamente, de HEC en peso. El área 1 situado por encima de 4% de HEC en sombra clara es el área de filtrabilidad del invento, y el área 2 representado en sombra oscura por fuera de la línea curva interior llena muestra que hay una zona de transición muy estrecha que indica alguna ligera variación entre los límites.

El ejemplo siguiente ilustra operaciones del invento realizadas en el parato de la figura 2.

EJEMPLO 1

Se entregaron grumos de HEC fibrosos húmedos conteniendo 15% de NaOH en peso y 35% de HEC con sustitución de óxido de etileno rigurosamente controlada entre 3,8 y 4,2% del peso de HEC seca, y se introdujo por medio de alimentador de hélice 1 junto con una corriente exactamente dosificada de solución alcalina al

239246

quebrantador 2 para dar una solución de composición 8,0% HEC - 7,0% NaOH. Esta papilla uniformemente mojada de HEC fibrosa se bombea continuamente a través del mezclador de alto corte 3, el mezclador 4, luego por el refrigerador de placa 5 donde se enfria la solución a unos 5º C. Al llegar a este punto, la solución tiene un valor de atascamiento de filtración de 1800 en comparación con valores de atascamiento de 50 o menores para soluciones enfriadas pero no congeladas procedentes de HEC asequible en el comercio. La solución enfriada se bombea hasta el cambiador térmico de placas 6 y se recalienta hasta 20º C., se filtra en prensas corrientes de placa y bastidor 7 y se desairea continuamente en la unidad de película descendente en vacío 8. El tiempo necesario para el ciclo completo hasta llegar a este punto es de unos 20 minutos. La solución filtrada desaireada está inmediatamente disponible para colada en forma de película para embalaje con resistencia física comparable a la celofána y con estabilidad dimensional mejorada.

EJEMPLO 2

Se midió grumo de HEC fibroso húmedo conteniendo 15% de NaOH y 35% de HEC con sustitución de óxido de etileno rigurosamente controlada entre 3,8% y 4,2%, y se introdujo por medio del alimentador de hélice 1, junto con una corriente exáctamente dosificada de solución alcalina al quebrantador 2 para dar una papilla fibrosa uniformemente pre-mojada, de composición 9,0% HEC - 5,6% NaOH. Esta composición "pobre" tenía un contenido de NaOH más económico, desde el punto de

288246

vista del coste de la materia prima, que la composición citada en el Ejemplo 1. La papilla fibrosa se hizo pasar continuamente a través del mezclador de alto corte 3, por el mezclador 4, y luego por el cambiador térmico de superficie rascada 5 donde se enfría a unos 50º C. Al llegar a este punto, la solución alcanza un valor de atascamiento de filtración de 500 en comparación con 20 o menos para soluciones enfriadas pero no congeladas de HEC asequible en el comercio. La solución enfriada se recalienta a 25º C. en el cambiador térmico de pared rascada 6, se filtra en filtros prensas corrientes de placa y bastidor 7, y se desairea continuamente en una unidad de película descendente en vacío 8. El tiempo necesario para el ciclo completo hasta este punto es de unos 15 a 20 minutos.

La filtrabilidad de HEC en soluciones de hidróxido sódico aumenta al disminuir la temperatura y, a 5º C., es soluble en más de 99,8% en solución de hidróxido sódico al 7%. Después de enfriar sólo momentáneamente la solución, puede recalentarse sin que resulte afectada desfavorablemente la filtración. Para fines prácticos, conviene filtrar la solución entre límites de temperatura de 20 a 30º C. Los datos de formación de las curvas de la figura 1 que definen las áreas se obtuvieron haciendo determinaciones de filtrabilidad sobre varias soluciones de HEC-hidróxido sódico para establecer los puntos sobre los que se basan las curvas. El área 1 que abarca la curva llena define un valor mínimo de atascamiento de filtración de 300

288246

gr. por cm^2.

La HEC sobre la que se basó el diagrama triangular contenía 4,0% de óxido de etileno en peso. La HEC conteniendo hasta 4,2% de óxido de etileno o bajando hasta 3,8%, no daría diagramas significativamente diferentes. La solución puede formarse obteniendo una buena dispersión de la HEC en una solución que contenga, por ejemplo, hidróxido sódico aproximadamente al 7%. Para composiciones "pobres" con un contenido de NaOH más económico, puede dispersarse la misma cantidad de HEC en peso en una solución que contenga, por ejemplo, sólamente 5,6% de NaOH.

El área 1 que se indica en la sombra clara en la figura 1 establece los límites de concentración de HEC y concentración de NaOH que dan soluciones claras de HEC, que son filtrables en operaciones comerciales prácticas análogas a la filtración de la viscosa.

En el área 2, que se representa en sombra oscura, el área límite de zona de transición 1, se forman soluciones claras pero éstas no son filtrables en ninguna operación práctica, a causa del mayor contenido de partículas parcialmente sin disolver que tienden a atascar el medio filtrante rápidamente.

Las composiciones comprendidas dentro del área 3 no son filtrables y abarcan una cierta variedad de dispersiones coloidales turbias, papillas fibrosas y geles opacos.

El criterio para determinar las características para las diferentes soluciones es como sigue:

Se mezclan soluciones o dispersiones de HEC

288246

(4,0% de óxido de etileno) a diferentes concentraciones con soluciones de hidróxido sódico de concentraciones diferentes según se ha descrito. Estas mezclas se colocan en vasos de precipitados claros para observación visual de la claridad, turbidez y fibras. Las mezclas se someten a evaluaciones de filtración según se miden por los valores de atascamiento. En el procedimiento para medir los valores de atascamiento, se obliga a pasar una cierta cantidad de solución que se quiere ensayar, mediante presión de aire de 2,81 kg./cm^2., a través de un área determinada de medio filtrante normal, por ejemplo Johnson and Johnson Rapidflo Filtocott. La solución que pasa a través del filtro se recoge y se pesa a intervalos medidos hasta que el filtro resulta atascado, o hasta que se obtienen datos suficientes para determinar gráficamente el valor de atascamiento. El valor de atascamiento representa el peso en gramos de solución que atravesará un centímetro cuadrado de medio filtrante normal antes de que el filtro esté completamente atascado y cese el flujo. Los productos que contienen fibras residuales, fragmentos de fibra y residuos mucilaginosos no filtran de modo eficaz porque atascan rápidamente el filtro y paran la operación. Los valores de atascamiento prácticos mínimos para operaciones comerciales estarían comprendidos entre 50 y 100 gramos por centímetro cuadrado y los niveles convenientes serían por lo menos de 300 a 500 gr./cm^2.

El aspecto de la solución cambia algo de una región a otra en el diagrama de fases. Las áreas de gel y turbidez son blanquecinas y opacas mientras que las dispersiones filtrables y claras oscilan entre claras y blancas

288246

para bajos niveles de HEC, y blancas y de color miel claro para concentraciones mayores de HEC según sea la duración del reposo.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de Américas el 30 de Octubre de 1962, bajo el número 234.127, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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:

1.- El procedimiento perfeccionado para obtener soluciones claras y filtrables de hidroxietilcelulosa, que comprende el recurso de disolver HEC que contiene de 3,8% a 4,2% de óxido de etileno de sustitución, basado en el peso de la HEC secada a la estufa, en una solución acuosa de hidróxido sódico, siendo la concentración de HEC y la concentración de hidróxido sódico en la solución las definidas por el área 1 de la figura 1 de los dibujos, efectúandose dicha disolución mediante el uso de una secuencia continua de mezcla en la cual se introducen simultáneamente grumos de HEC y la solución en una etapa previa de mezcla, y luego se pasan a una etapa de dispersión de fuerte corte, se enfrían hasta casi la congelación pero sin llegar a ella, para solubilizar, se calientan suavemente, se filtran y se desairean.

2.- Procedimiento perfeccionado para obtener so-

288246

luciones claras y filtrables de hidroxietilcelulosa.

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

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

Madrid, 17 SEP. 1963

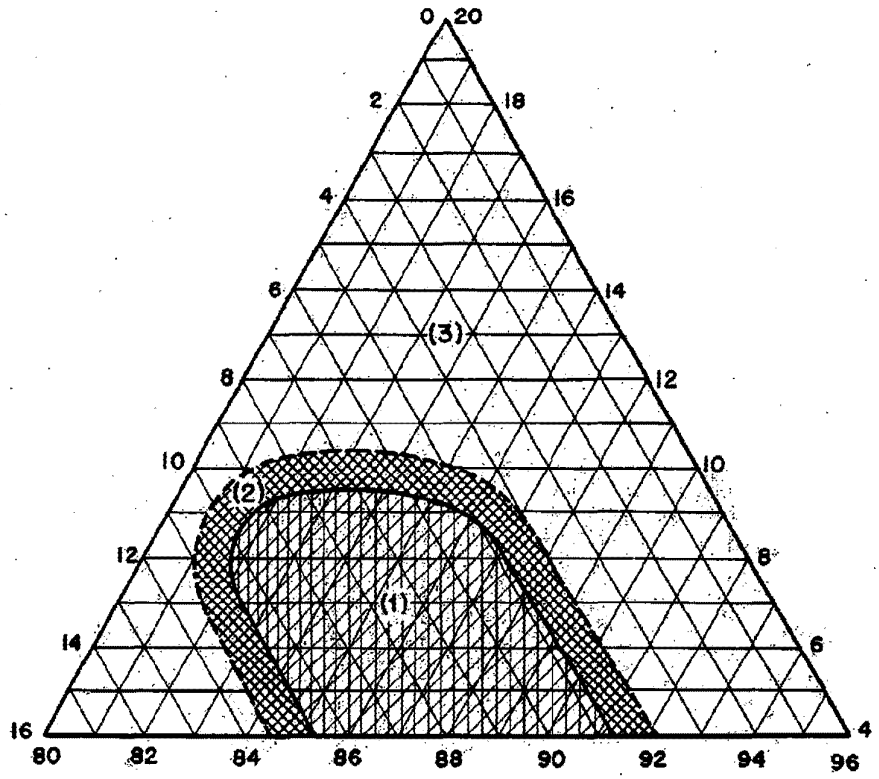
P.A.
Alberto de Elzaburu
Por Poder

288246

MES.

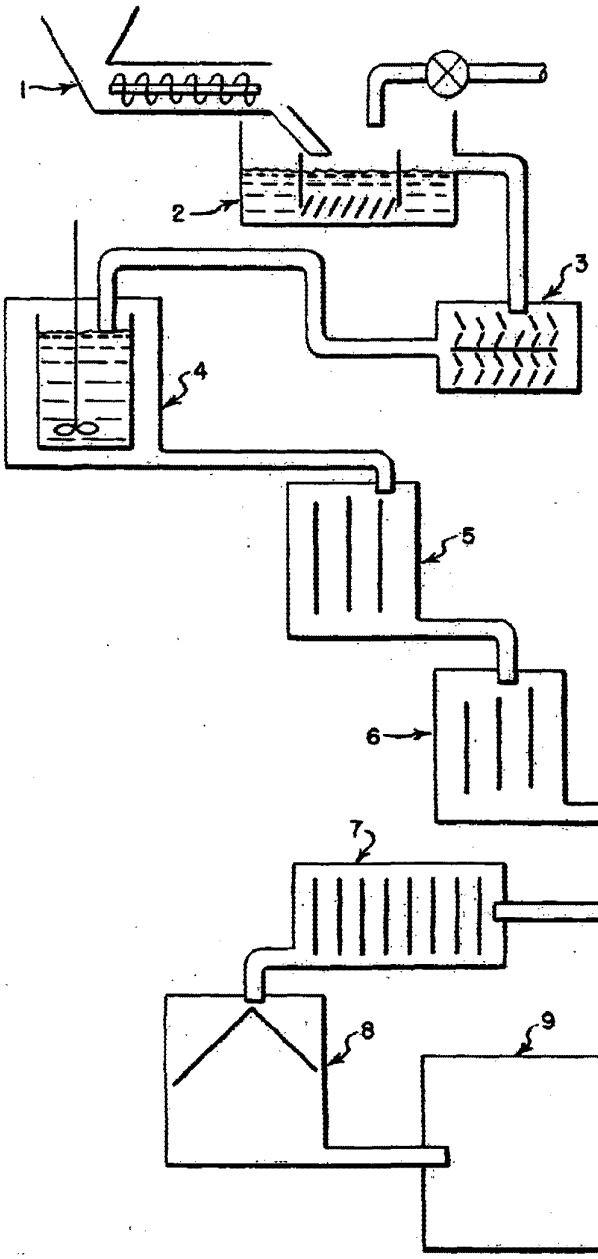
20 J

FIG. 1



283246

FIG. 2



288246