

20 FEB 1955

P.- 28.514

K.- 4.112-54



309552

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

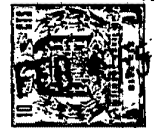
a nombre de RAYONIER INCORPORATED, entidad norteamericana, establecida en 161 East 42nd Street, Nueva York, N.Y. Estados Unidos de América, por:

"EL PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR HIDROXIETILCELULOSA A PARTIR DE RECORTES DE PELICULA REVESTIDA CON UNA RESINA HIDROFOBA"

Este invento se refiere a una película celulósica consistente en una película de base que ha sido impermeabilizada con un revestimiento hidrofobo, y tiene, para este objeto, previsto un procedimiento para el tratamiento de recortes de tal película celulósica para la recuperación del material de película de base y de los productos químicos de revestimiento. Más particularmente, el invento concierne al tratamiento de una película revestida con una base de hidroxietilcelulosa soluble en alcalí, revestida con una resina termoplástica hidrofoba,

5

10



tal como un copolímero de cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo o compuestos equivalentes.

5 El tratamiento de películas de base celulósica -
revestidas con plástico, para separar los productos quími-
cos de la película de base de los productos químicos de re-
vestimiento, ha sido difícil e impracticable, y se perdían
grandes cantidades de tales recortes. Específicamente no -
ha sido practicable hasta ahora ni siquiera recuperar la -
base de hidroxetilcelulosa soluble en alcalí desde una pe-
10 lícula revestida con resina termoplástica, especialmente -
cuando tal revestimiento ha sido pegado o anclado adhesiva-
mente, y el invento, correspondientemente, introduce impor-
tantes ventajas económicas en la industria de las películas
celulósicas proporcionando un medio eficaz para separar los
15 componentes de la película revestida en condiciones para -
una fácil reutilización y dispuestos para reciclarlos a la
solución original de tratamiento.

La película de base de hidroxietilcelulosa contie-
ne normalmente entre 3 y 8% aproximadamente, preferiblemen-
20 te 4% aproximadamente, de óxido de etileno sustituido, y es
soluble en una solución de hidróxido sódico al 5%. Para ha-
cer hidrofobas a tales películas de base, éstas son revesti-
das preferiblemente con una resina termoplástica de copolí-
mero de cloruro de vinilideno y uno de los compuestos: clo-
25 ruro de vinilo, acrilonitrilo o metacrilato de metilo. Resi-
nas apropiadas de este tipo son vendidas por la Dow Chemi-
cal Company bajo su marca registrada SARAN.

Nuestra patente española número 309.052 solicita-
da el 6 de febrero de 1.965, describe y reivindica un proce-
30 dimiento especial para revestir con emulsión acuosa una pe-

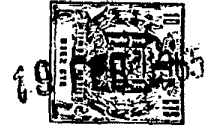
3 09552



lícula de base de hidroxietilcelulosa con tales copolíme-
ros, que da como resultado la adhesión tenaz de la resina
a la película de base. En otros procedimientos, la pelícu-
la normalmente es revestida en disolvente con polímeros -
5 del tipo SARAN, o revestida en disolvente con una fórmula -
que utiliza nitrocelulosa como formador de película y cera
como agente impermeabilizante. Especialmente cuando están -
pegados o anclados, todos éstos revestimientos son muy di-
fíciles de separar o de pelar.

10 Este invento está basado en el descubrimiento de
un procedimiento eficaz, en que recortes de una película -
de hidroxietilcelulosa soluble en alcalis, revestida con
una resina impermeable, pueden ser vueltos a disolver en -
solución caústica y ser recuperadas a la vez la hidroxietil-
15 celulosa y la resina de revestimiento en estado no degrada-
do. El invento comprende un procedimiento de varias etapas -
que la película de recorte revestido es primeramente subdi-
vidida por ejemplo en un triturador o molino de martillos -
en partículas de aproximadamente 3 a 6 mm. de diámetro y es
20 puesta en suspensión con una cantidad apropiada de solución
caústica congelada diluída (por ejemplo de 7% NaOH). Segui-
damente, mientras está todavía en contacto con dicha solu-
ción caústica congelada, la película de recorte subdividida
es sometida a un tratamiento de corte en un dispositivo me-
25 cánico de corte de alta velocidad, con lo que las partículas
de película son fragmentadas en partículas extremadamente -
pequeñas, el componente de hidroxietilcelulosa se disuelve
completamente en la solución caústica y el material imper-
meable de resina de revestimiento es dispersado en ella como
30 partículas extremadamente finas y fácilmente filtrables.

3 09552



Se debe de tener cuidado durante la anterior operación de corte, de proteger contra un sobrecalentamiento - ya que un calor excesivo efectúa de manera adversa la solución del componente de hidroxietilcelulosa en la solución caústica. El alto consumo de energía requerido para fragmentar las partículas de película y separar la resina de revestimiento de éstas, tiende a aumentar la temperatura. - Esta elevación de temperatura deberá estar limitada a no - más de 10 - 30° C, a las concentraciones usadas. Un preenfriamiento de la solución caústica a 0 - 5° C antes que el corte haya comenzado, es beneficioso para impedir niveles - excesivos de la temperatura final.

En un procedimiento característico del invento, - películas de recorte de hidroxietilcelulosa, incluyendo - extremos de rollo, bordes y similares, revestidos o pegados con una resina de revestimiento del tipo SARAN en una cantidad suficiente para proporcionar una protección hidrofílica, son trituradas y puestas en suspensión con una solución - acuosa de hidróxido sódico que disolverá las películas de base de hidroxietilcelulosa para formar una suspensión que contiene aproximadamente 11% de película de recorte revestida. Seguidamente esta suspensión es subdividida mecánicamente en partículas muy pequeñas y el revestimiento es separado de las partículas mientras están en contacto con la solución, por ejemplo haciéndola pasar a través de un mezclador de corte de alta velocidad del tipo Oakes o Barrington, a temperaturas por debajo de 30° C, y preferiblemente por debajo de 20° C. El consumo de energía y la extensión de la subdivisión por corte son muy importantes ya que si son demasiado bajos, la separación del revestimiento de la hoja - de base no se logra, y si son demasiado altos el material -

3 09552



de hoja de base se gelifica en caliente en vez de dispersarse y solubilizarse. Bajo condiciones óptimas la hidroxietilcelulosa se disuelve rápidamente (actualmente en un solo paso con solamente unos pocos segundos de exposición en el mezclador continuo), dejando al revestimiento de resina hidrofoba termoplástica impermeable dispersado en la solución como un sólido finamente dividido que es separado fácilmente, por ejemplo, por centrifugación continua. La solución residual de hidroxietilcelulosa está en un estado apropiado para colar una película, tal como en la operación original de colada de película. La recuperación a la vez de la hidroxietilcelulosa y del revestimiento de resina es prácticamente cuantitativa, especialmente cuando se utiliza hidroxietilcelulosa que es insoluble en agua pero soluble en una solución de hidróxido sódico al menos del 5%, que contiene por ejemplo aproximadamente 4% de óxido de etileno sustituido y que tiene un revestimiento de resina SARAN o similar.

Los principios realizados en este invento se pueden aplicar a cualquier película de hidroxietilcelulosa de recorte revestida o no revestida, pero son especialmente ventajosos cuando la película de base está revestida con resinas que son virtualmente impermeables al hidróxido sódico acuoso, y son especialmente difíciles de separar por las prácticas actuales. El procedimiento del invento se puede aplicar también a la recuperación de hidroxietilcelulosa desde laminados de hidroxietilcelulosa soluble en alcalis con polímeros insolubles en alcalis, tales como polietileno y polipropileno. Sin embargo, el procedimiento del invento es apropiado específicamente para la recuperación

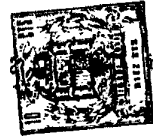


de película de hidroxietilcelulosa revestida con una emulsión acuosa de SARAN y secada con rayos infrarrojos, tal como en nuestra solicitud de patente española nº 309.052, solicitada el 6 de febrero de 1.965.

5 Los siguientes ejemplos muestran una aplicación del procedimiento del invento a películas de hidroxietilcelulosa revestidas con una emulsión acuosa de un copolímero de cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo que fué calentado y adherido a la película de base con radiación -
10 infrarroja.

Ejemplo 1: Residuos de película consistentes en extremos de rollo recortados, hojas y epículas de tamaño incorrecto o fuera de calibre desde un proceso de fabricación, fueron triturados en un molino de martillos con orificios de tamiz de aproximadamente 6 mm. de diámetro, y en -
15 las partículas resultantes fueron aproximadamente de 3 mm. de lado de cuadrado. Este tamaño se encontró como importante para impedir el apelmazamiento entre si en grandes trozos en las subsiguientes etapas del tratamiento húmedo. Se añadieron 52 kg de recorte de película triturado, que con-
20 tenia aproximadamente 30 kg. de hidroxietilcelulosa soluble, a 414 kg. de solución acuosa de NaOH al 7,6% en peso, agitada y preenfriada a 5º C. Después de solamente unos pocos - minutos de mezclar para asegurar la uniformidad de la suspensión de las partículas no disueltas, ésta fué bombeada -
25 inmediatamente a través de un mezclador continuo Oakes - accionado a una velocidad periférica de 720 m por segundo - y con un espacio libre de tamiz de 0,75 mm. con una elevación de temperatura resultante de 20º C. Después de un tiempo de exposición a corte de alta velocidad de solamente 15
30

3 09552

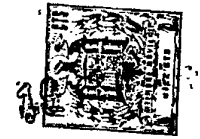


segundos, el componente de hidroxietilcelulosa se disolvió completamente.

5 En contraste con lo anterior, un hervido de recortes triturados idénticos en agua durante 4 horas no separa completamente el revestimiento. Un hervido en ácido - diluido requiere dos horas para la separación de la resina de revestimiento y la hidroxietilcelulosa resulta degradada. Un hervido en caústico diluido requiere más de una hora para la separación y da como resultado el descolorido y degradación de la hidroxietilcelulosa y una incompleta separación del, revestimiento. Una simple permanencia en caústico 10 durante 24 horas no solubiliza completamente la hidroxietilcelulosa ya que se adhiere algo de revestimiento e impide la penetración del caústico en la hidroxietilcelulosa. En vista de la dificultad de separar el revestimiento por métodos 15 convencionales, es sorprendente encontrar que las operaciones presentes facilitan tan grandemente la separación de los productos químicos.

20 Después que se completó el corte a alta velocidad y la disolución, la solución que contenía el residuo insoluble de revestimiento fué hecha pasar a través de una centrífuga continua con un tiempo de permanencia de 30 segundos - y una fuerza centrífuga equivalente a 2.000 veces la gravedad. El residuo de revestimiento compactado fué separado y 25 recogido de la centrífuga para posterior tratamiento y recuperación de la resina de revestimiento. Después de la filtración, la solución clarificada de hidroxietilcelulosa recuperada fué reciclada mezclándola con solución de hidroxietilcelulosa recientemente preparada hasta una extensión de 30 10% de sólidos recuperados en el contenido final de hidroxie-

3 09552



tilcelulosa. Las propiedades físicas de la película de -
embalaje resultante de hidroxietilcelulosa resultaron com-
pletamente equivalentes a las de la hidroxietilcelulosa ori-
ginal.

5 Ejemplo 2: Recortes de extremo de rollo de hidro-
xietilcelulosa (4% de óxido de etileno sustituido) revesti-
da con SARAN hidrofoba (resina de policloruro de vinilideno-
policloruro de vinilo) fueron trituradas en un molino de -
10 martillos, a baja temperatura para impedir que el calor per-
judique a la hoja, de manera que pasen un tamiz de 6 mm. de
malla, seguidamente fueron suspendidos con una cantidad de
NaOH al 5% aproximadamente, a 5° C, suficiente para produ-
cir una composición de aproximadamente 6% de hidroxietil-
celulosa y 5% de NaOH. En la siguiente etapa de una serie -
15 continua, la suspensión fué bombeada a través de un mezcla-
dor de corte de alta velocidad (Oakes) con un consumo de -
energía aproximadamente de 1,65 kilowatios por kg. y por -
minuto, elevando la temperatura de la solución en 25° C. -
Se debe tener cuidado de mantener fría la suspensión, prefe-
20 riblemente por debajo de 30° C, para obtener una solubiliza-
ción óptima sin gelificación por calor. El consumo de ener-
gía depende de la tenacidad de adherencia del revestimiento
y también de la temperatura de la solución de partida. Un -
margen adecuado de kilowatios es del orden de 0,8 a 8 kilo-
25 watios por kg. y por minuto. Esto dá como resultado una so-
lución de hidroxietilcelulosa uniformemente solubilizada que
contiene fragmentos de revestimiento de resina en partículas
finamente dispersadas que son pasados continuamente a través
de una centrífuga para separar los fragmentos de revestimien-
30 to de resina. La solución es puesta en ciclo a través de un



3 09552

filtro y es mezclada con hidroxietilcelulosa recientemente formada para preparar una solución de colada de película de composición 9,0 - 5,6. La hidroxietilcelulosa devuelta de los recortes puede ascender hasta aproximadamente 10 % de la solución de colada.

5

La película colada de la solución que contenía 10 % de hidroxietilcelulosa recuperada, tenía las mismas propiedades que una película colada de hidroxietilcelulosa virgen al 100 %, determinadas por ensayo de resistencia a la flexión, al impacto, a la tracción y de alargamiento.

10

Con un ajuste apropiado en la concentración de hidróxido sódico se puede preparar una solución de colada enteramente de película de recorte, utilizando los métodos del presente invento con la composición normalizada de 9,0-5,6, a partir de la cual se puede formar una película que no muestra deficiencias en las propiedades, comparada con una película virgen de composición similar colada bajo las mismas condiciones.

15

El procedimiento del invento puede ser aplicado a la disolución de recortes de hidroxietilcelulosa que no ha sido revestida y también de recortes de hidroxietilcelulosa que ha sido revestida con otras resinas tales como polietileno, isopropileno o poliamidas.

20

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el día 3 de Septiembre de 1.964, bajo el número 394.307, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

30



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:

5
10
15
20
25
30

1.- El procedimiento para recuperar hidroxietilcelulosa a partir de recortes de película revestida con una resina hidrofoba, que comprende subdividir la película en -
pequeñas partículas y formar una suspensión de las partículas en una solución acuosa diluída de hidróxido sódico, hacer pasar la suspensión a través de un dispositivo mecánico de corte que reduce más aún el tamaño de las partículas, -
dando como resultado una rápida disolución de la hidroxietilcelulosa en la solución acuosa, y separar la solución -
acuosa de hidroxietilcelulosa de las partículas no disueltas de resina.

2.- El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende tratar una película de hidroxietilcelulosa revestida con una película de una resina hidrofoba termoplástica que está ligada adhesivamente a la película de hidroxietilcelulosa.

3.- El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende tratar una película de hidroxietilcelulosa que -
contiene aproximadamente 4% en peso de óxido de etileno -
sustituido, que es soluble en solución acuosa al 5% de hidróxido sódico.

4.- El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende tratar una película de hidroxietilcelulosa con un copolímero de cloruro de vinilideno y un compuesto del gru-

3 09552



po que consiste en cloruro de vinilo, acrilonitrilo y metacrilato de metilo.

5 5.- El procedimiento para recuperar hidroxietilcelulosa a partir de recortes de película revestida con una resina hidrofoba termoplástica que es insoluble en solución diluída de hidróxido sódico, el cual, comprende hacer pasar partículas de la película y una solución acuosa de hidróxido sódico, en la que es soluble la hidroxietilcelulosa, a través de un dispositivo mecánico de corte, que corta la -
10 película en diminutas partículas, mientras la hidroxietilcelulosa se disuelve rápidamente dejando partículas de resina no disueltas y prácticamente libres de hidroxietilcelulosa, y separar la solución de hidroxietilcelulosa de las partículas de resina.

15 6.- El procedimiento de la reivindicación 5, que comprende tratar una película de hidroxietilcelulosa que tiene aproximadamente 4% de óxido de etileno sustituido, - revestida con una película adherente de copolímero de cloruro de vinilideno y un compuesto del grupo que consiste en -
20 cloruro de vinilo, acrilonitrilo y metacrilato de metilo.

25 7.- El procedimiento de la reivindicación 5, que comprende aplicar una fuerza de corte dentro del margen de 0,8 a 8 kilowatios por kg. de suspensión y por minuto, mientras se controla la temperatura de la dispersión de manera - que el aumento de temperatura debido a la fuerza de corte -
esté dentro del margen de 10 a 30° C, e impedir que la temperatura de la dispersión cortada exceda de 30° C durante -
la operación de corte.

30 8.- El procedimiento para recuperar hidroxietilcelulosa a partir de recortes de película revestida con una

3 09552

19



resina hidrofoba.

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

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

Madrid, 19 FEB. 1965

P. A.

Alberto de Elorza
For Pader
Alto

P. C. *M. Ch*