

366722

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE <u>C-08</u>	<u>D-21</u>
SUBCLASE <u>B</u>	<u>J</u>

P.-41.442

M- 2476.54

2 MAY. 1969

**Memoria descriptiva**



para solicitar      PATENTE DE INVENCION      por 20 años

a nombre de      ITT RAYONIER INCORPORATED

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en      161 East 42nd Street, Nueva York, N.Y.  
Estados Unidos de América

por:      "PROCEDIMIENTO PARA HACER PELICULA TRANSPARENTE DE  
MATERIAL CELULOSICO REGENERADO"

(Clase Internacional C08b B29f)



La película transparente de celulosa regenerada (celofán) se produce ordinariamente por extrusión continua de una solución cáustica de colada de viscosa por la ranura de extrusión de película de una tolva de colada de viscosa, hasta un baño ácido de regeneración de viscosa, para formar una película de xantato de celulosa coagulado y celulosa parcialmente regenerada. La película se retira continuamente del baño de regeneración y luego es lavada, desulfurada para completar la regeneración de la celulosa, acabada, secada y enrollada en una bobina de recogida adecuada, de manera conocida en la técnica. La película se encoge muy drásticamente durante las operaciones de coagulación y regeneración, y durante el tratamiento subsiguiente de la película, reduciéndose la anchura de la película acabada hasta tan poco como el 60% de la anchura original de la solución de colada de viscosa, según es extruida. El encogimiento de la película, y la consiguiente desigualdad de sus bordes longitudinales, hace necesario cortar los bordes de la película, ya sea antes de que se enrolle la película en la bobina de recogida o en una operación subsiguiente de corte de bordes, para producir consistentemente una película de anchura predeterminada. La película de celulosa regenerada cortada de los bordes del cuerpo principal de la película no se puede convertir de nuevo económicamente en viscosa, para recircularla por el procedimiento y, en consecuencia, los bordes cortados de la película son un material de desecho no recuperable, que representa una pérdida económica sustancial para el fabricante de la película.



Se pueden producir películas transparentes de hidroxietilcelulosa por extrusión de una solución cáustica de colada de hidroxietilcelulosa, por la ranura de extrusión de una tolva de colada, hasta un baño ácido de regeneración, de manera muy parecida al caso de las películas de celulosa regenerada. La película de hidroxietilcelulosa tiene una estabilidad dimensional mayor que la del celofán, así como otras características deseables, entre las que se incluye el hecho de que película de hidroxietilcelulosa de desecho se puede recuperar volviendo a disolver la hidroxietilcelulosa en una solución cáustica deseada. Dado que las soluciones de tanto hidroxietilcelulosa como viscosa se pueden someter a colada a partir de soluciones cáusticas similares, y gelificar o regenerar en baños de extrusión similares, se ha propuesto antes de ahora extruir soluciones de colada que contengan ambos materiales celulósicos, para producir una película transparente en las que se combinen las propiedades deseables de ambos materiales. Sin embargo, cuando se mezclan entre sí soluciones alcalinas de hidroxietilcelulosa y viscosa, la hidroxietilcelulosa tiende a robar a la viscosa sus grupos xantato, lo que a su vez hace que la viscosa, a la que se se ha quitado el xantato gelifique prematuramente en las tuberías, y forme coque en los labios de la tolva de colada, etc. Como resultado, la extrusión de mezclas de soluciones de colada alcalinas de viscosa e hidroxietilcelulosa, para formar películas transparentes a partir de ellas, no ha sido hasta ahora una proposición práctica o comercialmente factible.



### Resumen de la invención

En el curso de una extensa investigación sobre el problema de la producción de película de celulosa regenerada con un mínimo de pérdida de material celulósico debido a la necesaria operación de corte de los  
5 bordes, se ha hecho el sorprendente descubrimiento de que la despilfarradora pérdida de este material de desecho se puede eliminar sustancialmente, por producción de una película transparente de componentes múltiples  
10 cuya porción central comprende esencialmente celulosa regenerada, y cuyas porciones de borde que se extiende longitudinalmente comprenden esencialmente hidroxietilcelulosa. Se ha descubierto además, que esta película de componentes múltiples se puede producir por extrusión  
15 continua de una solución alcalina usual de colada de viscosa, por la porción de la ranura de extrusión de película de una tolva de colada de película, hasta una parte de baño ácido regenerador, al tiempo que se extruye concurrentemente una solución alcalina de colada de hidroxietilcelulosa, por las porciones de borde inmediatamente  
20 contiguas de la misma ranura de extrusión de película, hasta el mismo baño de regeneración. La película de componentes múltiples que se forma como resultado de la operación de extrusión es retirada del baño de regeneración, y luego es lavada, desulfurada, acabada, secada,  
25 cortada por sus bordes y enrollada en una bobina de recogida adecuada, de la manera usual. Las tiras de hidroxietilcelulosa de desecho cortadas de los dos bordes longitudinales de la película son recuperadas, disueltas  
30 de nuevo en la solución cáustica y, si se desea, recir-



1959

culadas a la solución de colada de hidroxietilcelulosa.

Las porciones de borde de hidroxietilcelulosa de la película de componentes múltiples son extruidas introduciendo la solución de colada de hidroxietilcelulosa en la tolva de colada, en puntos inmediatamente adyacentes a cada extremo (o porción formadora de bordes) de la ranura de extrusión de película de la tolva, llenándose el resto de la tolva con la solución de colada de viscosa. Aunque en la tolva tiene lugar alguna pequeña entremezcla de las soluciones de colada de viscosa e hidroxietilcelulosa, en la interfase de estas dos soluciones adyacente a cada extremo de la ranura de extrusión de película, las soluciones en contacto son extruidas inmediatamente y convertidas en película, antes de que la hidroxietilcelulosa pueda robar a la viscosa cualquier cantidad significativa de grupos xantato. En relación con esto, se ha descubierto además que la tendencia de la hidroetilcelulosa disuelta a robar a la viscosa su azufre de xantato se puede inhibir, o evitar sustancialmente, añadiendo a la solución de hidroxietilcelulosa disulfuro de carbono líquido, en cantidad comprendida entre 0,2 y 30%, y preferiblemente de aproximadamente 1 a 2% en peso, basado en la solución. Además, se ha hallado que la solución de hidroxietilcelulosa que contiene  $CS_2$  se puede mezclar, directa e íntimamente, con la solución de viscosa, sin causar la gelificación incipiente de la viscosa, con tal de que la mezcla sea sometida inmediatamente a colada, para formar una película de celofán e hidroetilcelulosa.



Breve descripción del dibujo

La única figura de dibujo adjunto es un diagrama de flujo esquemático de una realización ventajosa del presente procedimiento, y de la película de componentes múltiples así producida.

Descripción detallada

Como se ha descrito antes, la película celulósica transparente de componentes múltiples de la invención se produce extruyendo simultáneamente una solución alcalina de colada de viscosa y una solución alcalina de hidroxietilcelulosa, a través de la porción central y de las dos porciones de borde, respectivamente, de la ranura de extrusión de película, hasta un baño ácido de regeneración. La solución alcalina de colada de viscosa se prepara por métodos usuales bien conocidos en la técnica y contiene ventajosamente de 6 a 10% en peso de xantato de celulosa, y de aproximadamente 5 a 8% en peso de hidróxido sódico, en solución acuosa desaireada. La solución de viscosa también contiene ventajosamente hasta 30% en peso de disulfuro de carbono, basado en su contenido de celulosa, para retrasar la gelificación de la viscosa. la solución alcalina de colada de hidroetilcelulosa se prepara también por métodos usuales conocidos en la técnica, y comprende ventajosamente de aproximadamente 6 a 10% en peso de hidroetilcelulosa y de aproximadamente 8 a 5% en peso de hidróxido sódico desaireado en solución acuosa. Además, la solución alcalina de hidroxietilcelulo-



sa contiene ventajosamente de 0,2 a 20% en peso, y preferiblemente de aproximadamente 1 a 2% en peso de disulfuro de carbono, basado en el peso total de la solución. La tolva de colada de película empleada en la práctica de la invención es de construcción usual, y el baño ácido de regeneración es también del tipo usualmente empleado en los procedimientos usuales de colada de película de viscosa. Además, el lavado, desulfuración, secado y corte de bordes subsiguientes, y otras operaciones de acabado de película, son enteramente usuales, todas ellas.

Haciendo referencia ahora a la única figura del dibujo adjunto, en la realización preferida del presente procedimiento la bomba 1 suministra la solución alcalina desaireada de colada de viscosa a un depósito 2 de almacenamiento y maduración, desde el cual es suministrada mediante una bomba 3 dosificadora a la tolva 4 de colada de película de una máquina usual de colada de película. De manera análoga, la solución alcalina de colada de hidroxietilcelulosa es suministrada por la bomba 7 al depósito 8 de almacenamiento, desde el cual es suministrada mediante una bomba 9 de medida a la tolva 4 de colada de película, introduciéndose la solución de hidroxietilcelulosa en la tolva 4 a través de las lumbreras 10 y 11 de entrada, adyacentes a cada extremo de la ranura 5 de colada de película de la tolva. La solución de colada de viscosa llena de manera sustancialmente completa la tolva 4 de colada, y es extruída en forma de película fina, de espesor predeterminado, a través de la ranura 5 de colada de película de la tolva 4, hasta un baño ácido de regeneración (que no se muestra). Sin embargo,

la solución de hidroxietilcelulosa introducida en la tol-  
va 4 por las lumbreras 10 y 11 desplaza un volumen igual  
de solución de viscosa, en cada extremo de la ranura 5 de  
de extrusión de película, como lo indican las líneas de  
5 trazos del dibujo. Como resultado, las dos soluciones son  
extruídas concurrentemente a través de la ranura 5 de ex-  
trusión de película, hasta el baño ácido de regeneración,  
donde las soluciones son coaguladas inmediatamente, y con-  
vertidas en una película que tiene una porción 12 central,  
10 que se extiende longitudinalmente, de celulosa regenera-  
da, y dos porciones 13 y 14 de borde, que se extiende lon-  
gitudinalmente, de hidroxietilcelulosa.

Las cantidades relativas de soluciones de  
colada de viscosa e hidroxietilcelulosa suministrada a la  
15 tolva 4 de colada por las bombas 3 y 9 dosificadoras no  
son críticas. Sin embargo, actualmente se prefiere que la  
cantidad de solución de hidroxietilcelulosa esté compren-  
dida entre aproximadamente 2 y 10% en volumen, basado en  
el de la solución de viscosa, dividiéndose por igual es-  
20 ta solución de hidroxietilcelulosa entre las lumbreras  
10 y 11 de entrada. Como resultado, la anchura de la ban-  
da de hidroxietilcelulosa dispuesta a lo largo de cada  
borde longitudinal de la presente nueva película de com-  
ponentes múltiples es aproximadamente de 1 a 5% de la an-  
25 chura total de la película. El tratamiento de la película  
de componentes múltiples retirada del baño ácido de rege-  
neración se completa de cualquier manera adecuada. Por  
ejemplo, la película se puede someter sucesivamente a una  
operación 15 de lavado, una operación 16 de desulfuración  
30 para completar la regeneración del componente celulosa de



1969

la película, una operación 17 de acabado o ablandamiento, y una operación 18 de corte de bordes, tras lo cual la película acabada se arrolla en una bobina 19 de recogida adecuada, o similar. Como se ha mencionado antes, estas  
5 operaciones de acabado de la película son enteramente usuales, y la naturaleza exacta y secuencia de las operaciones se pueden variar según se conoce en la técnica.

Los bordes longitudinales de la película acabada son cortados para eliminar irregularidades y proporcionar una película de la anchura deseada. Los bordes  
10 cortados de la película son hidroxietilcelulosa esencialmente pura, y este material 20 de desecho se puede disolver fácilmente en una solución acuosa de hidróxido sódico, para recuperarla hidroxietilcelulosa en forma potencialmente útil. Esta solución alcalina de hidroxietilcelulosa,  
15 por ejemplo, es ventajosamente recirculada al depósito 8 de almacenamiento, para ser usada de nuevo en el procedimiento.

Como se ha indicado antes, es sabido que  
20 cuando se mezclan soluciones alcalinas de hidroxietilcelulosa con soluciones alcalinas de viscosa, la hidroxietilcelulosa tiende a robar a la viscosa sus grupos xantato. Como resultado, la viscosa a la que se ha quitado el xantato tiende a gelificar prematuramente en las tuberías  
25 y depósitos, formando cortezas en los labios de la tolva de colada. Aunque en la práctica de la invención hay algo de mezcla de las soluciones de colada de hidroetilcelulosa y viscosa, en la interfase de estas soluciones en la tolva 4 de colada, las dos soluciones son extruidas  
30 casi inmediatamente y coaguladas por el baño de regenera-



ción antes de que la pérdida de grupos xantato se haga crítica y sea causa de que la viscosa gelifique prematuramente en magnitud significativa. Además, se ha hallado que la gelificación prematura de la viscosa en contacto  
5 con la solución de hidroxietilcelulosa en la tolva 4, se puede evitar o inhibir de forma sustancialmente completa por incorporación de 0,2 a 20% en peso, y preferiblemente de aproximadamente 1 a 2% en peso de disulfuro de carbono en la solución de colada de hidroxietilcelulosa, basado  
10 en el peso total de la solución. Así, como se muestra en el dibujo, se suministra disulfuro de carbono líquido mediante la bomba 22 a la válvula 23 de mezcla, donde es mezclado íntimamente con la solución de colada de hidroxietilcelulosa que fluye al depósito 8 de almacenamiento.  
15 La evitación de la gelificación prematura de la viscosa en la tolva y en los labios de la ranura 5 de extrusión de película tiene especial importancia en la producción de película celulósica transparente comercialmente aceptable. Por tanto, la adición de disulfuro de carbono a  
20 la solución de colada de hidroxietilcelulosa es particularmente ventajosa en operaciones de colada comerciales a gran escala, donde las cantidades de soluciones de colada empleadas y su tiempo de permanencia en la tolva, en contacto entre sí, se prestan a ser mayores que en las operaciones  
25 a menor escala.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos pero no limitativos de la práctica de la invención.

#### Ejemplo 1

Se preparó una solución de colada de viscosa



por métodos usuales, conteniendo la solución desaireada 9,0% en peso de celulosa que tenía un grado de polimerización igual a 300, 5,6% en peso de hidróxido sódico y 28% en peso de disulfuro de carbono, basado en el contenido de celulosa en la solución. La solución de viscosa  
5      fué bombeada a un depósito de almacenamiento y maduración, y desde allí, mediante una bomba dosificadora, a la tolva de colada de una máquina de colada de película. Análogamente se preparó una solución de colada de hidroxietilcelulosa, disolviendo hidroxietilcelulosa por el procedimiento descrito en la Patente EE.UU. nº 3.045.007 de R.I. Mitchell, expedida el 17 de Julio de 1962, en solución  
10      acuosa cáustica, conteniendo la solución de hidroxietilcelulosa resultante 9,0: en peso de hidroxietilcelulosa y 5,6% en peso de hidróxido sódico. La solución desaireada de hidroxietilcelulosa fué bombeada a un depósito de almacenamiento y, desde allí, mediante una bomba dosificadora, a dos lumbreras de entrada de solución, situadas a cada lado de la tolva de colada, adyacentes a la ranura de extrusión de película de la tolva, siendo la cantidad de solución de hidroxietilcelulosa suministrada a la  
15      tolva aproximadamente 5% en volumen, basado en el de la solución de viscosa. La viscosa de la tolva de colada fué extruida por la ranura de extrusión de película de la tolva, hasta un baño ácido usual de regeneración, igual que en la colada usual de película de viscosa. Al mismo tiempo, la solución de hidroxietilcelulosa suministrada a los costados de la tolva de extrusión fué extruida, en forma de dos estrechas corrientes en contacto con los  
20      bordes longitudinales de la corriente extruida en la solución  
25  
30



de viscosa. Las soluciones de viscosa e hidroxietilcelulosa se coagularon inmediatamente, formando una película que se retiró del baño de regeneración y luego fué desulfurada, acabada y secada de la manera usual. Una vez acabada y seca la película de viscosa e hidroxietilcelulosa, los bordes de la película fueron cortados en 2% de su anchura, por cada lado de la película, mediante el equipo usual de corte de película. La película de desecho procedente de la operación de corte de bordes era hidroxietilcelulosa esencialmente pura, y se halló que este desecho era soluble en una solución acuosa de hidróxido sódico. La hidroxietilcelulosa de la solución se pudo recuperar recirculando esta solución al depósito de almacenamiento de hidroxietilcelulosa.

15 Ejemplo 2

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, salvo en que se introdujo disulfuro de carbono líquido, en cantidad de 5% en peso basado en el peso total de la solución, en la solución de hidroxietilcelulosa que se suministraba al depósito de almacenamiento. La adición de disulfuro de carbono a la solución alcalina de hidroxietilcelulosa inhibió la gelificación incipiente de la viscosa que estaba en contacto con la solución de hidroxietilcelulosa en la tolva de colada.

25 Es sabido que las películas transparentes de hidroxietilcelulosa tienen mayor estabilidad dimensional (es decir, presentan menos encogimiento) que las películas comparables de celulosa regenerada. También es



Sabido que las películas comprenden una mezcla de hidroxietilcelulosa y celulosa regenerada poseen mayor estabilidad dimensional que la celulosa regenerada sola, y otras propiedades deseables. Sin embargo, como se ha indicado antes, la adición de hidroxietilcelulosa a las soluciones de colada de película de viscosa tiende a hacer que la viscosa gelifique prematuramente, debido a que la hidroxietilcelulosa le quita sus grupos xantato.

En el curso del trabajo de los autores de la presente invención con soluciones de colada de hidroxietilcelulosa y viscosa, se ha hallado que la tendencia de la viscosa a gelificar prematuramente en depósitos, tuberías y en la tolva de colada se puede superar si las soluciones de colada de hidroxietilcelulosa y viscosa son mezcladas íntimamente entre sí, ventajosamente mediante un mezclador en serie, del tipo Oakes, y luego se extrae inmediatamente la solución homogénea, en el baño ácido de regeneración, antes de que la hidroxietilcelulosa tenga la oportunidad de reaccionar con el azufre del xantato de la viscosa. Además, se ha hallado que la tendencia de la hidroxietilcelulosa a robar a la viscosa sus grupos xantato se puede inhibir o evitar sustancialmente por adición de disulfuro de carbono líquido a la solución de hidroxietilcelulosa, antes de mezclar la solución de hidroxietilcelulosa con la solución de viscosa.

El ejemplo siguiente ilustra la producción de película de componentes múltiples, cuya porción central comprendía un material mixto de hidroxietilcelulosa y celulosa regenerada, preparado como se ha descrito antes.



### Ejemplo 3

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, salvo en que, además de la solución de colada de hidroxietilcelulosa que se introducía en la tolva de colada, en posición adyacente a cada extremo de la ranura de extrusión de película, se introdujo una solución alcalina de colada de hidroxietilcelulosa, que contenía 5% en peso de disulfuro de carbono, en la corriente de la solución de colada de viscosa que se suministraba a la tolva de colada, siendo la cantidad de solución de colada de hidroxietilcelulosa igual, en volumen, al volumen de la solución de colada de viscosa. Las soluciones de viscosa e hidroxietilcelulosa fueron mezcladas homogéneamente entre sí mediante un mezclador en serie del tipo Eppenbach, la solución uniformemente mezclada de viscosa e hidroxietilcelulosa fué extruida luego inmediatamente, formando una película de componentes múltiples cuya porción central comprendía celulosa regenerada e hidroxietilcelulosa, que tenía mayor estabilidad dimensional que la de una película usual, con 100% de viscosa.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 10 de Mayo de 1968, con el número 728.263, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

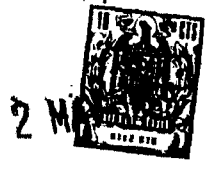


## R E I V I N D I C A C I O N E S

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  
5 los siguientes:

1.- Procedimiento para hacer película transparente de material celulósico regenerado, que tiene una porción central que se extiende longitudinalmente que comprende esencialmente celulosa regenerada, y dos porciones  
10 de borde que se extienden longitudinalmente, formadas integralmente con dicha porción central, y que comprenden esencialmente hidroxietilcelulosa, comprendiendo dicho procedimiento extruir continuamente una solución alcalina de colada de viscosa, por la porción central de la ranura  
15 de extrusión de película de una tolva de colada de película, hasta un baño ácido de regeneración, mientras que se extruye simultáneamente una solución alcalina de colada de hidroxietilcelulosa, por las porciones de borde inmediatamente contiguas de dicha ranura de extrusión de  
20 película, hasta dicho baño de regeneración, con lo que se forma una película continua de componentes múltiples, de material celulósico regenerado.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la solución de colada de viscosa es una solución  
25 cáustica desaireada que contiene de aproximadamente 6 a 10% en peso de xantato de celulosa, y de aproximada-



mente 5 a 8% en peso de hidróxido sódico, y donde la solución de colada de hidroxietilcelulosa es una solución cáustica desaireada que contiene de aproximadamente 6 a 10% en peso de hidroxietilcelulosa, y de aproximadamente 5 a 8% de hidroxido sódico.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la solución de colada de hidroxietilcelulosa contiene aproximadamente 9% en peso de hidroxietilcelulosa y aproximadamente 5,6% en peso de hidróxido sódico.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la solución de colada de hidroxietilcelulosa contiene de aproximadamente 0,2 a 20% en peso de disulfuro de carbono.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la solución de colada de hidroxietilcelulosa contiene de aproximadamente 1 a 2% en peso de disulfuro de carbono.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el constituyente celulósico de la solución de colada de viscosa consiste esencialmente en xantato de celulosa.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la solución de colada de viscosa comprende una mezcla íntima de 50 a 99% en volumen de una solución cáustica de viscosa que contiene de 6 a 10% en peso de xantato de celulosa y de 5 a 8% en peso de hidróxido sódico, y de 1 a 50% en volumen de una solución cáustica de hidroxietilcelulosa que contiene de 6 a 10% en peso de hidroxietilcelulosa, de 5 a 8% en peso de hidroxido



sódico y de 0,2 a 20% en peso de disulfuro de carbono.

8.- Procedimiento para hacer película transparente de material celulósico regenerado.

Tal y como se ha descrito en la Memoria  
5 que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

14 ENE 1971

P.A.

14 ENE 1971

