

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



FC.-29-7-77

452.563

19 ES	21	NUMERO	452.563	20 A 1
	22	FECHA DE PRESENTACION	20-10-76	

P.- 64.304
P 7810/SPAIN

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
43852/75	24-10-75	Gran Bretaña
Int. Cl.ª C08B 11/02, C08L 1/26		
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01F 00/00	
44 TITULO DE LA INVENCION		
"METODO PARA PRODUCIR UNA SOLUCION EN AGUA DE UN ETER DE CELULOSA"		
71 SOLICITANTE (S)		
BRITISH STEEL CORPORATION		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
33 Grosvenor Place, Londres, S.W.1, Inglaterra		
72 INVENTOR (ES)		
David Whittle y Leslie Thomas		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

1 La presente invención se refiere a la prepara-
ción de soluciones acuosas de éteres de celulosa tales como
metilcelulosa, y trata particularmente, aunque no exclusiva-
mente, de la preparación de una solución acuosa de metilce-
5 lulosa para uso en un procedimiento de polvo para fleje.

En el método para producir fleje metálico a
partir de polvo, según se expone y reivindica en las paten-
tes del Reino Unido nº 1.212.681 y 1.257.032, de los mis-
mos autores que la presente, las partículas metálicas se
10 dispersan en un adhesivo fugitivo adecuado, para formar una
suspensión que se deposita como película coherente sobre un
soporte inerte. Mientras está sobre el soporte, la película
se calienta, inicialmente para gelificar el adhesivo y sub-
siguientemente para expulsar líquido de la suspensión, y
15 subsiguientemente para descomponer el adhesivo y dejar un
fleje metálico que idealmente es flexible y autoportante.
Subsiguientemente se compacta el fleje, para producir un
fleje "crudo" que luego se somete a una secuencia de opera-
ciones de compactación y sinterización, bien conocidas en
20 la técnica, para producir un fleje final de las caracterís-
ticas requeridas.

En la producción de, por ejemplo, fleje de hie-
rro o acero, se suspende polvo de hierro, de tamaño de par-
tícula adecuado, en metilcelulosa acuosa que gelifica en un
25 punto del ciclo de calentamiento de la metilcelulosa, y se
descompone fácilmente a temperaturas mayores de 300°C, de-
jando sólo un residuo carbonoso en el fleje parcialmente sin-
terizado, y tiene la ventaja adicional de ser inerte.

La metilcelulosa se suministra como polvo rela-
30 tivamente fino, y ha de ser dispersada adecuadamente cuando

1 se añade a agua, para que entre en solución dentro de un pe-
riodo de tiempo razonable. Las características de solubili-
dad de la metilcelulosa a temperaturas ambiente normales
inhiben seriamente la dispersión, dado que el polvo presen-
5 ta una tendencia a formar grumos que rápidamente quedan ro-
deados por un gel, eficaz para restringir que se siga dis-
persando y reducir la velocidad a que la metilcelulosa pue-
de ser captada por el soluto.

Se ha propuesto superar este problema intentan-
do disolver la metilcelulosa en agua mantenida a temperatu-
10 ras relativamente mayores, por ejemplo superiores a 70°C. A
esas temperaturas, la solubilidad de la metilcelulosa, jün-
to con la tendencia a formar grumos envueltos en gel, se re-
ducen considerablemente, y por tanto la dispersión puede
15 transcurrir más rápidamente. Sin embargo, esta propuesta pe-
dece de la desventaja de un coste aumentado, originado por
pérdidas de energía debidas a los ciclos de temperatura,
así como por el retraso en el tiempo introducido durante la
parte de enfriamiento del ciclo.

20 Un método conocido para perfeccionar la disper-
sión de la metilcelulosa en agua por debajo de 70°C es tra-
tar la metilcelulosa con un inhibidor de solubilidad, tal
como un dialdehído. La metilcelulosa acuosa producida a par-
tir de tal material estabilizado presenta, sin embargo, con-
25 siderables variaciones de viscosidad tras variaciones de
viscosidad durante el procedimiento de solvatación inicial,
que depende de la temperatura de la solución. Una viscosidad
máxima típica es de unos 12.000 MPa, que cae a aproximada-
mente 1.500 MPa durante un periodo de aproximadamente 12 ho-
30 ras.

1 La homogeneidad y reproducibilidad del fleje
metálico producido por la vía del polvo depende del espesor
y consistencia de la suspensión depositada sobre el soporte
inerte. En la mayoría de las técnicas de aplicación de sus-
5 pensión, bien conocidas en la técnica, las características
del revestimiento, particularmente el espesor, dependen de
la viscosidad de la suspensión, y en el caso de la metilce-
lulosa estabilizada acuosa esto requiere un retraso de has-
ta 12 horas entre la mezcla y el uso, si se ha de observar
10 la consistencia. Para producción en serie de fleje a partir
de polvo, las cantidades de metilcelulosa requerida, junto
con el retraso para total estabilización de la viscosidad,
necesitan unas instalaciones de almacenamiento extensas y
costosas, lo que inhibe el tratamiento continuo en serie, y
15 un objeto de la presente invención es reducir la necesidad
de esto.

 Según un aspecto de la presente invención, un
método para producir una solución en agua de un éter de ce-
lulosa tratado con un inhibidor de solubilidad comprende
20 dispersar el éter de celulosa en un agua cuyo pH está ajus-
tado para compensar al menos en parte los cambios provoca-
dos por el inhibidor.

 Según otro aspecto de la presente invención,
se proporciona un método para producir una solución acuosa
25 de un éter de celulosa, que comprende dispersar en agua un
éter de celulosa que ha sido tratado con un inhibidor de so-
lubilidad eficaz para bloquear algunos de los grupos hidroxilo
libres de la molécula de éter de celulosa, y regenerar
subsiguientemente los grupos hidroxilo bloqueados y eliminar
30 el inhibidor de solubilidad por hidrólisis, donde la veloci-

1 dad de disolución se aumenta por adición de una base al agua.

5 Se supone que la velocidad aumentada de disolución debida a la adición de la base es resultado de un aumento de la velocidad de hidrólisis. El retraso reducido en la disolución del éter de celulosa está acompañado por un aumento de la velocidad a que se estabiliza la viscosidad, en algunos casos en magnitud notable.

10 El éter de celulosa es adecuadamente uno que tenga grupos hidroxilo libres, es decir, que tenga un grado de sustitución menor que 3,0. La invención es particularmente aplicable a un éter de celulosa que tenga grados de sustitución entre 1 y 2. La metilcelulosa que tiene un grado de sustitución entre 1,2 y 1,9 es un éter de celulosa especialmente preferido, a causa del uso final de la solución producida, en la producción de fleje metálico a partir de polvo. Otras alcohol celulosas, especialmente, se consideran adecuadas para la práctica de la invención.

20 El inhibidor de solubilidad puede ser un compuesto que tenga una función aldehído para formar uniones hemiacetal con los grupos hidroxilo libre de la molécula de éter de celulosa. Se prefieren los compuestos bi- o polifuncionales, que dan una probabilidad de reticulación entre las moléculas de éter de celulosa, reduciendo más su solubilidad. El inhibidor de solubilidad preferido es un dialdehído.

30 En muchos casos el éter de celulosa con solubilidad inhibida muestra una reacción sustancialmente ácida al ser dispersado en agua, en parte debido a la naturaleza ácida del propio inhibidor, y en parte debido a impurezas

1 ácidas que están presentes como consecuencia de condiciones
ácidas que se puedan haber usado para el tratamiento del
éter de celulosa con el inhibidor de solubilidad, si el éxi
to de la reacción del inhibidor con los grupos hidroxilo li
5 bres de la molécula de éter de celulosa requería un medio
de reacción ácido.

Se prefiere mucho que la cantidad de base aña-
dida sea suficiente para neutralizar sustancialmente la aci-
dez de la dispersión de éter de celulosa, y preferiblemente
10 suficiente para hacer la mezcla algo alcalina, p.ej. a un
pH de aproximadamente 8 ó más. En el caso de la metilcelulo-
sa estabilizada es deseable en particular un pH igual a o
mayor que 8,2, para dar resultados adecuados.

15 La base es preferiblemente una solución acuosa
de hidróxido amónico. Otras bases son adecuadas, y son du-
seablemente capaces de dar al agua un pH mayor que aproxima-
damente 8,2. Entre tales bases se incluyen aminas, hidróxi-
dos y carbonatos inorgánicos. En la medida en que la solu-
ción de éter de celulosa se vaya a usar en la producción de
20 fleje metálico a partir de polvo, la base elegida debe ser
una que no deje en el fleje ningún residuo que sea incompati-
ble con el fleje.

La base se puede añadir al agua en cualquier
momento conveniente, que puede ser antes o después de la di-
25 persión del éter de celulosa en ella. En general sería pre-
ferible dispersar las partículas de éter de celulosa en el
agua antes de añadir la base, para eliminar el riesgo de
que se formen aglomerados de polvo mientras tiene lugar una
solvatación rápida. Sin embargo, bien pudiera ser que la
30 adición del polvo de éter de celulosa a un agua que ya con-

1 tenga la base se prefiera en aplicaciones de producción, ya
que entonces es menos probable que la adición de la base re-
quiera un control crítico.

5 La invención proporciona también un método pa-
ra producir una suspensión acuosa de partículas metálicas,
que comprende producir una solución acuosa de un éter de ce-
lulosa según el método anterior, e incorporar polvo de me-
tal en él. El metal, en particular, puede ser hierro.

10 El polvo de metal se puede añadir a la solu-
ción de éter de celulosa tras haber sido preparada, o alter-
nativamente se puede añadir en una etapa anterior, por ejem-
plo antes de la adición del éter de celulosa con solubili-
dad inhibida al agua, y/o antes de la adición de la base.

15 En la suspensión se pueden incluir ventajosa-
mente aditivos para mejorar las propiedades de la suspen-
sión o del producto, por ejemplo fleje metálico, a producir
a partir de la suspensión. Tales aditivos pueden incluir
flexibilizadores, por ejemplo polientilenglicol, agentes
contra la espuma y, en el caso de que el metal sea hierro,
20 inhibidores de herrumbre.

Los aditivos se pueden añadir y dispersar o di-
solver antes o después que el polvo de metal.

25 Cuando el polvo de metal es hierro puede ser
ventajoso añadir la base suficiente para elevar el pH hasta
aproximadamente 9. Esto debe inhibir la oxidación de las
partículas de hierro en el agua, y aliviar así cualquier
problema de formación de herrumbre. Si la base es amoníaco,
cualquier exceso debe ser expulsado en gran parte en las
etapas subsiguientes de la preparación del fleje, tal como
30 en los procedimientos de secado y sinterización.

1 El anterior método según la invención para pro-
ducir una suspensión acuosa de partículas metálicas se pue-
de efectuar en sistema continuo, ya que la velocidad de hi-
drólisis del éter de celulosa con solubilidad inhibida se
5 puede aumentar por adición de la base, en magnitud suficien-
te para hacer que tal procedimiento sea practicable. En un
procedimiento continuo preferido, el polvo de metal, el
éter de celulosa con solubilidad inhibida y la base, en se-
cuencia, se añaden continuamente a y se dispersan en un su-
10 ministro continuo de agua.

Los siguientes ejemplos específicos ilustran
la invención. Los Ejemplos 1 y 2 se refieren a métodos co-
nocidos para preparar soluciones acuosas de metilcelulosa.
Los Ejemplos 3 y 4 se refieren a métodos para preparar so-
15 luciones acuosas de metilcelulosa según la presente inven-
ción. Los Ejemplos 5 a 8 se refieren a la preparación de
suspensiones acuosas de partículas de hierro según la inven-
ción.

20 EJEMPLO 1

Una muestra de polvo de metilcelulosa tratado
con glioxal como inhibidor de solubilidad, hasta un grado
de sustitución entre 1,2 y 1,9, se dispersó en agua por en-
25 cima de 70°C y se añadió luego a agua fría, dando una dis-
persión de 300 g de metilcelulosa con solubilidad inhibida
en 12 litros de agua, inicialmente a 26°C. Esta dispersión
estaba contenida en una unidad mezcladora de 45 litros de
capacidad, para mantener la dispersión, y se enfrió gra-
30 dualmente hasta una temperatura de equilibrio de 14°C, man-

1 tenida por una camisa de enfriamiento en la unidad mezcladora.

5 Tras un tiempo de retraso de 95 minutos, la viscosidad de la mezcla empezó a aumentar lentamente, y luego se elevó rápidamente hasta un máximo de 7250 milipascal-segundos (MPS) tras aproximadamente 190 minutos, cayendo luego lentamente hasta que se consiguió un valor estable tras aproximadamente 360 minutos. En este momento la solución es adecuada para preparación de suspensión con polvo de hierro. La Figura 1 muestra la curva de viscosidad-tiempo obtenida.

10 Es deseable que la viscosidad máxima conseguida no sea excesiva, ya que de lo contrario la agitación se hará difícil o localizada, originando calentamientos locales tales que la temperatura puede aproximarse al punto de gelificación de la metilcelulosa.

15 Se halló que el aumentar la temperatura de equilibrio de la mezcla reduce el tiempo total de disolución, pero con temperaturas tan altas como 30°C la metilcelulosa sólo era parcialmente soluble. A esa temperatura el tiempo de retraso era 62 minutos, y el tiempo total de disolución 120 minutos.

20 EJEMPLO 2

25 Las mismas cantidades que en el Ejemplo 1 de metilcelulosa idéntica, con inhibición de solubilidad, y agua se mezclaron directamente a 8°C en la unidad mezcladora; el polvo se añadió al agua durante dos minutos, para evitar que se formasen grumos.

30

1 Tras un tiempo de retraso de 360 minutos la
viscosidad se elevó hasta un máximo de 8300 MPS a aproxima-
damente 460 minutos. Después la viscosidad cayó lentamente
5 hasta un valor estable en aproximadamente 600 minutos. La
viscosidad máxima es lo suficientemente alta para presentar
dificultades de agitación, y un tiempo total de disolución
de diez horas es desfavorable. La Figura 2 muestra la curva
de viscosidad-tiempo obtenida.

10 EJEMPLO 3

300 g de la misma metilcelulosa con inhibición
de solubilidad se añadieron a 12 litros de agua agitada en
la unidad mezcladora, a temperatura ambiente (70C). Tras
15 cinco minutos de mezcla para permitir la dispersión de las
partículas de celulosa, el pH se ajustó a más que 8,2 por
adición de aproximadamente 0,2% de hidróxido amónico acuoso
10:1. Hubo una solvatación y estabilización de viscosidad
rápidas. La Figura 3 muestra el cambio de viscosidad con el
20 tiempo.

EJEMPLO 4

Se añadió hidróxido amónico diluído a 12 litros
25 de agua en la unidad mezcladora, a temperatura ambiente
(80C) hasta que el pH fue mayor que 10,3. Luego se añadieron
300 g de la misma metilcelulosa con inhibición de solubili-
dad, cayendo el pH a aproximadamente 8,2. Hubo una solvata-
ción y estabilización de la viscosidad rápidas. La Figura 4
30 muestra el cambio de la viscosidad con el tiempo.

1 Usando los métodos descritos en los Ejemplos
3 y 4, los tiempos totales de disolución, incluyendo el
tiempo requerido para la adición de metilcelulosa e hidróxi
do amónico, fueron 9 ó 10 minutos. Esto se redujo a 7 u 8
5 minutos a 22°C, y aproximadamente 6 minutos a 26°C. Estos
efectos de temperatura pueden ser despreciables en la prác-
tica, especialmente en vista de la solubilidad disminuída
de la metilcelulosa a temperaturas que se aproximen a 30°C.

10 EJEMPLO 5

Se preparó una solución de metilcelulosa como
se describe en el Ejemplo 3. Luego se añadió polvo de hie-
rro a la solución agitada en la unidad mezcladora, a veloci-
15 dad de 4,5 kg/min. Inmediatamente después de añadir el pol-
vo de hierro la viscosidad sube hasta un valor máximo, y
luego cae a medida que las partículas de hierro quedan in-
dividualmente estabilizadas por la metilcelulosa. Resulta
una suspensión estable con una viscosidad entre aproximada-
20 mente 8000 y 9000 MPS, a partir de la cual se puede prepa-
rar de la manera usual fleje de hierro que tiene propieda-
des satisfactorias.

En cada uno de los siguientes Ejemplos 6, 7 y
8 se añadió polvo de hierro, a velocidad de 4,5 kg/min, a
25 agua fría en la unidad mezcladora, donde el polvo de hierro
permaneció en suspensión. Luego se añadieron 300 g de la
misma metilcelulosa con inhibición de solubilidad, seguida
por adición gota a gota de hidróxido amónico diluído hasta
pH 8,2, momento en que tuvo lugar un rápido aumento de visco-
30 sidad, seguido por una caída hasta un valor más estable. La

1 temperatura de la suspensión se mantuvo a 15°C, y la viscosidad se midió a intervalos de diez minutos durante hasta 240 minutos de mezcla.

5 EJEMPLO 6

La metilcelulosa se añadió como polvo seco a 12 litros de agua en la unidad mezcladora. Esto elimina de la secuencia una etapa de disolución previa.

10 Se halló que la viscosidad máxima alcanzada era extremadamente alta (aproximadamente 50.000 MPS), pero que cayó hasta un valor aceptable dentro de 10 minutos. Entretanto, no se experimentaron problemas de sobrecalentamiento localizado. La Figura 5 muestra el cambio de la viscosidad con el tiempo.

15 EJEMPLO 7

20 La metilcelulosa se añadió como dispersión en 2 litros de agua fría a 10 litros en la unidad mezcladora. Este método permite la posibilidad de formación de aglomerados debidos a solvatación prematura. La viscosidad máxima alcanzada fué aproximadamente 12000 MPS. La Figura 6 muestra el cambio de la viscosidad con el tiempo.

25 EJEMPLO 8

30 La metilcelulosa se añadió como dispersión en 2 litros de agua a 70°C, a 10 litros de agua fría en la unidad mezcladora. También en este caso la viscosidad máxima

1 alcanzada fue aproximadamente 12000 MPS. La Figura 7 muestra el cambio de la viscosidad con el tiempo.

La siguiente tabla indica los tiempos aproximados requeridos para las varias etapas de preparación de sus
 5 suspensión de hierro usando el método del Ejemplo 6, usando las mismas cantidades. Los tiempos usando los métodos del Ejemplo 7 y 8 serían similares.

	<u>ETAPA</u>	<u>TIEMPO (MINUTOS)</u>
10	Adición de agua fría	3
	Adición de agentes de suspensión específicos	2
	Adición de polvo de hierro	8
	Adición de metilcelulosa	1
15	Dispersión y humedecimiento de la celulosa	4
	Adición de amoniaco hasta pH mayor que 8,2	0,5
20	Dispersión de amoniaco y estabiliza- ción de la viscosidad	10
	Suspensión lista para la producción de fleje	-

El tiempo total de preparación, de 28,5 minu-
 25 tos, se puede comparar con aproximadamente 6 horas para el método usado en el Ejemplo 1, y con aproximadamente 10 horas para el método usado en el Ejemplo 2, para las mismas cantidades.

- REIVINDICACIONES -

1
5
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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10
1a.- Método para producir una solución en agua de un éter de celulosa tratado con un inhibidor de solubilidad, que comprende la etapa de dispersar el éter de celulosa en el agua, caracterizado porque el pH del agua se ajusta para compensar al menos en parte los cambios provocados por el inhibidor.

15
2a.- Método para producir una solución acuosa de éter de celulosa, que comprende dispersar en agua un éter de celulosa que ha sido tratado con un inhibidor de solubilidad eficaz para bloquear algunos de los grupos hidroxilo libres de la molécula de éter de celulosa, y regenerar subsiguientemente los grupos hidroxilo bloqueados y eliminar el inhibidor de solubilidad por hidrólisis, caracterizado porque la velocidad de disolución se aumenta por adición de una base al agua.

20
25
3a.- Método según la reivindicación 1a o reivindicación 2a, caracterizado además porque el éter de celulosa es una alcohol-celulosa que tiene un grado de sustitución menor que 3,0.

4a.- Método según la reivindicación 3a, caracterizado además porque el éter de celulosa es metilcelulosa, y tiene un grado de sustitución entre 1,2 y 1,9.

30
5a.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado además porque el inhibidor

1 de solubilidad es un aldehído bi- o polifuncional.

6a.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado además porque el pH del agua se ajusta y la velocidad de disolución se aumenta por
5 adición de una base, en cantidad suficiente para neutralizar sustancialmente la acidez de la dispersión.

7a.- Método según la reivindicación 6a, caracterizado además porque la base se añade para dar a la dispersión un pH igual a o mayor que 8,2.

10 8a.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado además porque el pH del agua se ajusta y la velocidad de disolución se aumenta por adición de una base que es una amina, un hidróxido inorgánico o un carbonato inorgánico.

15 9a.- Método según la reivindicación 8a, caracterizado además porque la base es una solución acuosa de hidróxido amónico.

10a.- Método para producir una suspensión acuosa de partículas de metal, caracterizado por producir una
20 solución acuosa de un éter de celulosa por un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, e incorporar polvo de metal en él.

11a.- Método según la reivindicación 10a, caracterizado además porque el polvo de metal es polvo de
25 hierro.

12a.- Método según la reivindicación 10a u 11a, caracterizado además porque el polvo de metal está acompañado por un flexibilizador, un agente contra la espuma y/o un inhibidor de herrumbre.

30 13a.- Método según cualquiera de las reivindi-

1 caciones 10ª a 12ª, caracterizado además porque el polvo de
metal, el éter de celulosa con inhibición de solubilidad,
y una base para ajustar el pH del agua y aumentar la veloci-
dad de disolución del éter de celulosa, se añaden continua-
5 mente en secuencia a y se dispersan en un suministro conti-
nuo de agua.

14ª.- METODO PARA PRODUCIR UNA SOLUCION EN
AGUA DE UN ETER DE CELULOSA.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
10 tecede, representado en los dibujos que se acompañan y con
los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciséis hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

15 Madrid, 11.DIC.1976

P.A.

20 **Alberto de Elzaburu**
For Podes

25

30

FMM./

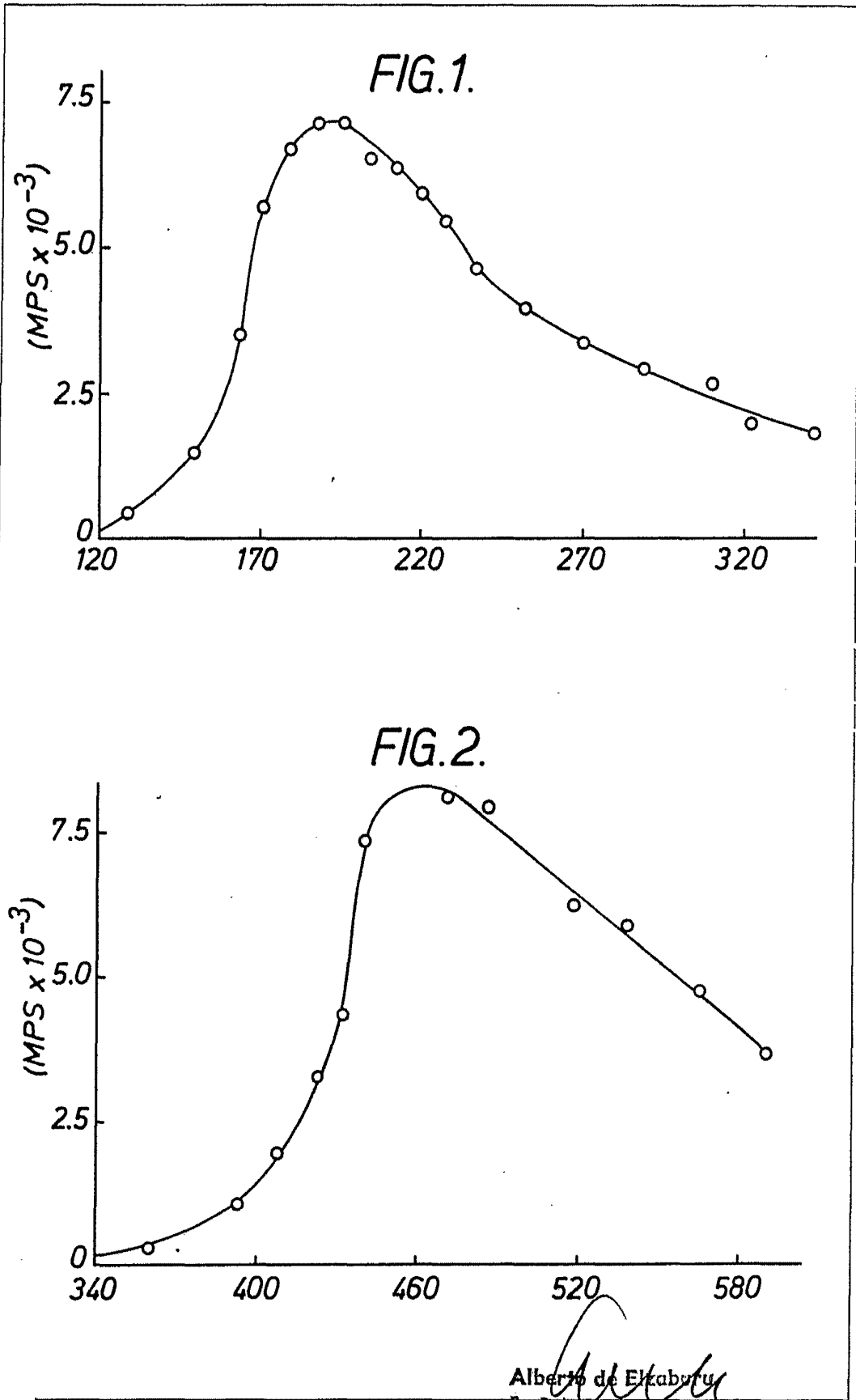


FIG. 3.

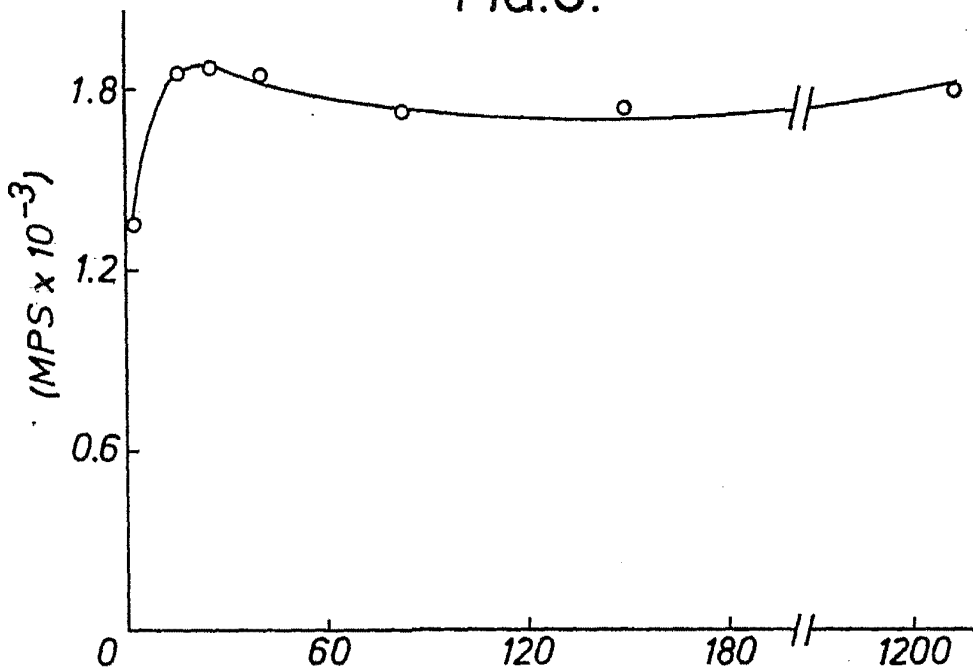
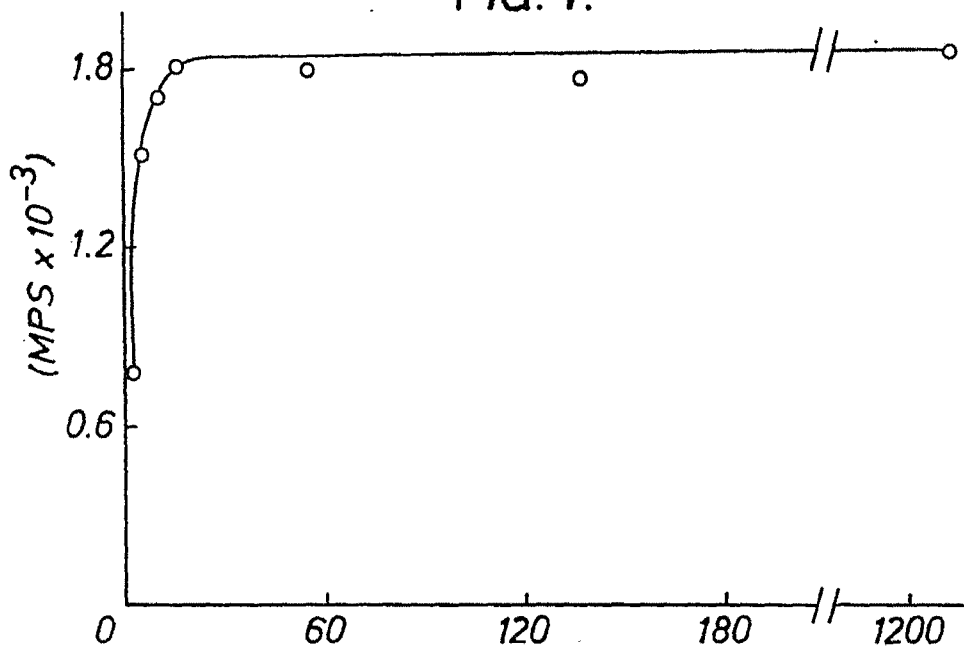
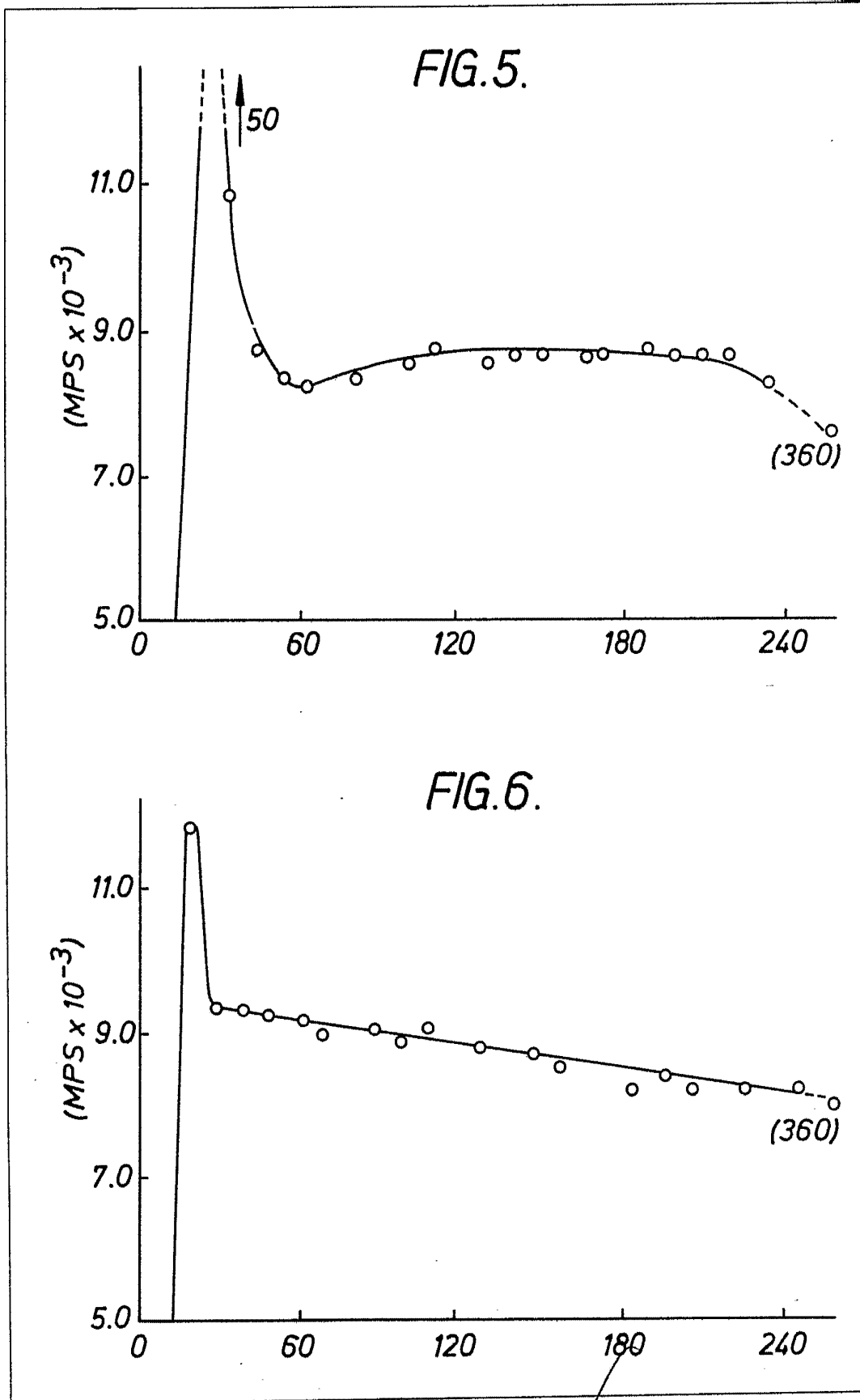


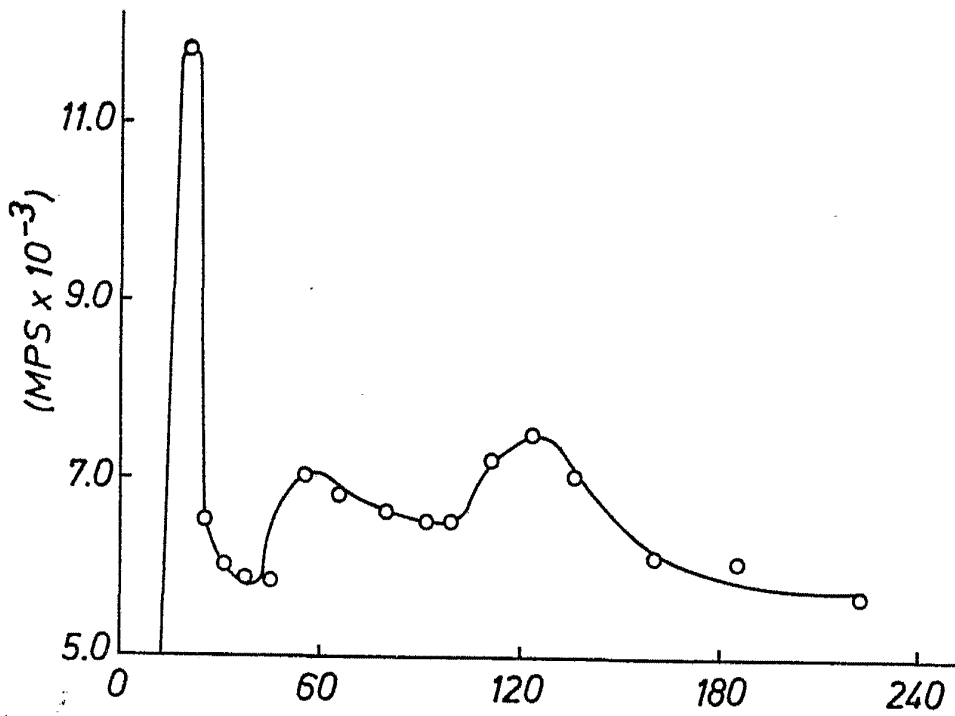
FIG. 4.





Alberto de Elizaburu
Per Poder

FIG. 7.



Alberto de Elzaburu
Por Poder
[Signature]