



26

Caso A

## M E M O R I A      D E S C R I P T I V A

para una patente de invención por veinte años, por = Método de fabricación de acetato de celulosa. = a favor de la R. S. The Ketoid Company, con residencia en Wilmington, Del (Estados Unidos) na 7 West 10th street.

= = = = =

Nuestro invento se refiere a la fabricación de acetato de celulosa.

La esterificación de la celulosa con ácido acético para formar acetato de celulosa, con y sin el uso del anhídrido del ácido, y con y sin el uso de agentes deshidratantes o condensadores, tales como el cloruro de zinc, ácido sulfúrico, etc, ha sido el objeto de muchos investigadores, pero mientras que el valor de tales esteres en las artes industriales ha sido reconocido, el elevado coste de su producción por métodos conocidos ha impedido su uso extenso en la industria. Como se fabrica generalmente, el acetato de celulosa es preparado tratando la celulosa con un gran exceso de anhídrido acético y ácido acético en presencia de un catalizador, por ejemplo, ácido sulfúrico. El coste de este método es grande y ha luchado contra la extensa utilización.



El objeto de nuestro invento es proveer un método más barato y mejor en algunos otros conceptos de fabricación del acetato de celulosa. Nuestro invento está basado en nuestro descubrimiento de que el queteno, cuando es puesto en contacto con la celulosa bajo debidas condiciones efectuará una rápida esterificación de la celulosa hasta el grado que pueda desearse. Los quetenos pueden ser reconocidos por la fórmula general  $R-C=O$  en la que R representa radical divalente orgánico, como en el metilqueteno,  $CH_3.CH-C=O$  y el queteno,  $CH_2-C=O$ . Todos contienen el radical o grupo  $-CO$ .

La reacción entre la celulosa y el queteno es la de directa adición del último a un grupo hidroxilo de la molécula de celulosa sin la formación simultánea de agua. En el método usual y primero para formar acetato de celulosa del ácido acético y anhídrido acético, es necesario un gran exceso del último para absorber o combinar con el agua formada durante la esterificación, lo cual es una de las principales razones para el elevado coste de la fabricación del acetato de celulosa. En nuestro método el queteno es llevado a contacto directo con la celulosa dando por resultado la formación de un ester de celulosa en el cual el radical ácido contiene el mismo número de átomos de carbono que el queteno empleado. Así el queteno  $C_2H_2O$ , miembro el más bajo de las series quetenos de compuestos, combinará con celulosa directamente para formar acetilcelulosa.

El grado de esterificación puede ser comprobado por medio de la proporción y tiempo de contacto entre el queteno y la celulosa, por ejemplo, el número del grupo acetilo agregado a la molécula de celulosa para formar acetato de celulosa definido es fácilmente comprobado y tratando así celulosa de algodón hemos obtenido por ejemplo una acetilcelulosa que contiene 52 % de acetilo ( $CH_3CO$ ).

Nuestro nuevo método de esterificar celulosa por medio de queteno puede ser aplicado a la celulosa en su forma comercial usual, tal como algodón, lana de algodón, hilas de algodón, papel, pulpa de madera, serrín, paja, yute, etc, y con ventajas en algunos con-



ceptos, puede ser empleado para cualquier forma de celulosa pura o hidrocelulosa. La hidrocelulosa puede ser obtenida como celulosa regenerada del xantato de celulosa (viscosa), de celulosa cupramónica o de "soluciones" de celulosa en ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, cloruro de zinc, cloruro de aluminio, etc.

Como el queteno es gaseoso a la temperatura ordinaria es aconsejable saturar o impregnar la celulosa, expuesta a su acción, con un líquido capaz de actuar como disolvente del queteno. Por ejemplo, puede ser empleado un líquido neutro tal como el producto de destilación del alquitran, del carbon de piedra (benzeno o tolueno) o destilación de petróleo cruda o preparada (keroseno, benzeno, etc.), bien uno cualquiera mezclados.

Los mejores resultados, sin embargo, son asegurados, humedeciendo la celulosa con anhídrido acético, cuyo radical acilo es el mismo que el formado sobre la molécula de celulosa por el queteno empleado. Así, empleando queteno,  $C_2H_2O$ , para producir acetato de celulosa, humedecemos la celulosa con anhídrido acético y utilizamos así este anhídrido como absorbente, llevando el queteno a contacto con la celulosa humedecida. O bien, alternativamente, humedecemos la celulosa con ácido acético, con o sin una pequeña cantidad de anhídrido acético y llevamos el gas queteno a contacto con la celulosa humedecida; el ácido acético es así convertido de una vez en anhídrido nascente in situ; por virtud de lo cual la celulosa es atacada y acetilizada con gran energía.

Hemos encontrado que es ventajoso mezclar con el agente líquido humedecedor, un agente condensador o catalizador en pequeña cantidad, tal por ejemplo como cloruro de zinc, ácido clorsulfónico que se hace ácido sulfónico, ácido sulfúrico, etc. Realizamos nuestro procedimiento en una cámara cerrada en la cual la celulosa, preparada como se ha descrito, es colocada y dentro de la cual, después de que se ha extraído el aire (para librar a la celulosa del aire) es admitido el queteno. La esterificación es comprobada bien por disolución



de la celulosa en el medio de reacción o cuando no se verifica tal disolución, disolviendo muestras de la masa de reacción en pequeñas cantidades de ácido acético. Cuando la esterificación es completa, el ester puede ser sacado de la solución por adición de agua, lavado para libertarlo del ácido y secado a temperatura moderada.

EJEMPLO (A): 100 libras de celulosa de algodón purificada son colocadas en un aparato mezclador apropiado y humedecidas con 100 libras de anhídrido acético que contenga 5 libras de ácido sulfúrico. El aire es extraído del mezclador así cargado y el gas queteno es admitido, bien en corriente continua o intermitentemente para mantener la reacción. La masa es energicamente removida y su temperatura mantenida preferentemente por debajo de 30° C. La esterificación es determinada disolviendo una pequeña muestra en ácido acético.

EJEMPLO (B): 100 libras de celulosa de algodón purificada son colocadas en un aparato mezclador adecuado y humedecidas con una mezcla de 100 libras de ácido acético, 10 libras de anhídrido acético y 5 libras de ácido sulfúrico. Es extraído el aire y admitido el queteno como en (A). La masa es mantenida en agitación y la temperatura conservada por debajo de 30° C. Tratada como se ha descrito, la masa pierde pronto la apariencia característica de la celulosa de algodón y se hace una masa pastosa suelta y finalmente se convierte en un cuerpo en forma de melaza densa y en este cambio final indica la terminación de la acetilación.

EJEMPLO (C): Celulosa de algodón purificada es colocada en una cámara cerrada construida para resistir elevada presión. El gas queteno es forzado dentro de la cámara bajo presión de 2 o más atmosferas y la temperatura es mantenida a unos 70° C, hasta que es producida la esterificación de la celulosa. La esterificación es comprobada como en los ejemplos anteriores.

Del ejemplo precedente (C) se comprenderá que en la práctica de nuestro procedimiento podemos producir esteres de celulosa por medio de la reacción de un queteno sobre la celulosa sin el uso de un agente humedecedor para la celulosa o el empleo de un agente catalizador



o condensador. Sin embargo, en la práctica, preferimos el empleo de un agente humedecedor como se ha explicado en los ejemplos (A) y (B) y tambien preferimos emplear un agente catalizador o condensador como se ha indicado en dichos ejemplos.

Bajo tales condiciones, la masa se acetiliza sin cambiarse en una substancia en forma de melaza densa. En tal caso la acetilización es comprobada tratando pequeñas muestras con unas tres veces su peso de ácido acético. Si la muestra así tratada adquiere una apariencia de melaza densa, está indicada la acetilización de consistencia.

Nuestro nuevo método es no solamente menos costoso y más rápido que los métodos conocidos para producir acetilcelulosa sino que tiene tambien la ventaja de dar un ester más puro que lo que ha sido realizable en la fabricación según los primitivos métodos.

N O T A  
- - - - -

Descrito suficientemente el presente invento lo que se declara como de novedad e invención propia, son las siguientes reivindicaciones:

1<sup>a</sup>.- Método para producir acetato de celulosa, que comprende el reaccionar sobre la celulosa con gas queteno.

2<sup>a</sup>.- Método según la conclusión 1, que comprende el humedecer la celulosa con un líquido en el cual sea soluble el gas queteno y reaccionar sobre la celulosa humedecida, con el gas queteno.

3<sup>a</sup>.- Método según la conclusión 2, en el cual el procedimiento es realizado en ausencia del aire y con remoción energética.

4<sup>a</sup>.- Método según las conclusiones 2 y 3, que comprende el humedecer la celulosa con anhídrido acético.

5<sup>a</sup>.- Método según la conclusión 4, en el cual la celulosa es primeramente humedecida con ácido acético en cual es convertido en anhídrido acético por la acción del queteno.

6<sup>a</sup>.- Método según la conclusión 2, que comprende el uso de un líquido humedecedor el cual no reacciona químicamente con el queteno.

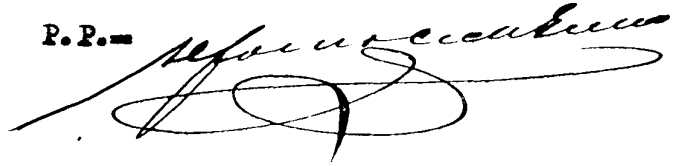
7<sup>a</sup>.- Método de fabricación de acetato de celulosa.- Esencialmente como se ha descrito y reivindicado precedentemente.

Consta esta memoria descriptiva de seis hojas foliadas y escritas por una sola cara.

Madrid 26 de Junio de 1925.

Leocadio López y López-

P.P.-

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Leocadio López y López', written over the printed name and the 'P.P.-' label.