

Caso 8.

Patente Española

MEMORIA

descriptiva sobre: "Perfeccionamientos en la fabricación de derivados de la alúmina"

POR

Henry Dreyfus

DE

Londres

Inglaterra



El presente invento se relaciona con la producción del acetato de celulosa u otros éteres de celulosa.

En la memoria que acompaña a mi patente española nº 35.311, expedida en 27 de Septiembre de 1927, se hace la descripción de procedimientos para la acetilación de la celulosa y en dicha patente se describe también, entre otras cosas, (véanse las reivindicaciones 7ª y 8ª y en particular la página 17 línea 23 hasta la página 19 línea 18), un tratamiento previo de la celulosa con ácidos orgánicos, tales como el ácido acético o el ácido fórmico y sus similares, consistiendo dicho tratamiento previo en tratar las materias celulósicas con estos ácidos en forma concentrada o diluida, como por ejemplo de 50 a 90% de ácido acético, a las temperaturas de ebullición o a temperaturas más bajas que la de ebullición, o a la temperatura ordinaria, y hasta en frío. Se ha visto que las temperaturas inferiores son las más indicadas cuando se emplean los ácidos de más fuerza, como el ácido fórmico; en dichos casos, por ejemplo, se puede emplear de 50 a 80 o 90 por ciento de ácido fórmico de la misma manera que la indicada para el ácido acético en la página 18 de mi citada patente española, para que dé el mismo resultado que el ácido acético, estribando la única diferencia en que el ácido fórmico, por ser un ácido de más fuerza, obra más rápidamente, aun en frío, que el ácido acético o las mezclas de ácidos acético y fórmico. En mi citada patente española también se hace la recomendación o indicación de que el acetato de sodio deberá estar presente, o se deberá añadir para que neutralice el efecto del ácido mineral.

En la correspondiente patente inglesa nº 207.562 del 24 de Mayo de 1922, describo, entre otras cosas, de que manera las materias celulósicas pueden ser tratadas con ácido acético antes de ser sometidas a acetilación.

Asimismo, en mi patente inglesa nº 249.173 del 25 de Septiembre de 1924 explico de que manera, después de un tratamiento con sustancias alcalinas, un tratamiento análogo con ácidos orgánicos, tales como el ácido acético o el fórmico



y sus similares, desarrolla de una manera análoga un enorme aumento en la reactividad de la celulosa para la acetilación, permitiendo el procedimiento el emplear para la acetilación pulpas o pastas de madera u otras materias celulósicas distintas del algodón y, además, según se explica en mi citada patente inglesa, hasta la reactividad del algodón para la acetilación puede ser mejorada por el procedimiento.

Además, en mi patente inglesa presentada en 6 de Octubre de 1925, bajo el nº 24.867 y en la correspondiente memoria que acompaña a la solicitud de una patente española que presento con esta misma fecha, señalada caso "A" hago la descripción de procedimientos destinados a poner las materias celulósicas en mejores condiciones de reactividad para la acetilación u otra eterificación, consistiendo dichos procedimientos en someter las materias celulósicas, bien sea en frío o con la aplicación de calor, a la acción de los vapores de ácidos grasos de inferior calidad, por ejemplo, el ácido acético o el ácido fórmico, debiendo llevarse a cabo el tratamiento preferentemente haciendo pasar una corriente de aire o de otros gases inertes cargados o saturados del vapor del ácido orgánico, a través de la materia celulósica, o por encima de ella. Por ejemplo, haciendo pasar una corriente de aire u otro gas indiferente o inerte que tenga un efecto transportador, primeramente a través de ácido acético u otro ácido graso de calidad inferior más o menos diluido o más o menos concentrado, y después a través de la materia celulósica. También explico en mi citada memoria descriptiva de que manera en vez de hacer pasar una mezcla de aire u otro gas inerte y el vapor del ácido graso inferior, puedo emplear el vapor o vapores del ácido graso inferior o ácidos solamente, haciendo pasar por ejemplo, dichos vapores sobre las materias celulósicas citadas o a través de ellas, en el vacío o por aspiración. Asimismo, en mi citada memoria descriptiva explico de que manera, en vez de pasar los expresados vapores ácidos por encima de las materias celulósicas o a través de ellas puedo remojar dichas materias en ácido



acético o fórmico u otro ácido graso de calidad inferior, en estado más o menos concentrado o diluido, y luego, una vez hecha la hidroextracción o prensado de la mayor parte de los líquidos y preferentemente después de abrir los materiales se hace pasar aire u otro gas o gases inertes a través de ellos o sobre ellos. En mi citada memoria descriptiva también indico que es preferible o recomendable hacer pasar aire o gases inertes análogos a través de las materias celulósicas, después de sometidas a uno cualquiera de los tratamientos con uno o más ácidos grasos inferiores, con el fin de eliminar del todo o en parte el ácido o ácidos orgánicos o sus vapores, que todavía pudieran tener retenidos las materias celulósicas, ya se lleven a cabo dichos tratamientos con los vapores de dichos ácido o ácidos orgánicos solamente, o mezclados con aire o cuerpo gaseoso análogo, o bien se lleven a cabo dichos tratamientos remojando primeramente las materias celulósicas en dicho ácido o ácidos orgánicos, de la manera que se explica en mi citada patente inglesa nº 24.367 del año 1925, y en la correspondiente memoria descriptiva de la patente española que solicito con esta misma fecha. y señalada caso "A" como referencia.

Además, en mi citada patente inglesa nº 24.867 de 1925 que corresponde a la patente española que solicito con esta misma fecha y señalada caso "A" como queda dicho, se describe de que manera las materias celulósicas sometidas al previo tratamiento que en dichas patentes se describe, pueden ser sometidas a acetilación u otra eterificación, debiendo llevarse a efecto la acetilación u otra eterificación, preferentemente por medio de procedimientos de la naturaleza de los que se describen en mis patentes inglesas Nos: 14.101 de 12 de Octubre de 1914, 6.463 de 4 de Abril de 1914; 100.009 de 4 de Abril de 1914, 101.555 de 12 de Octubre de 1914, y muy especialmente mediante procedimientos de la naturaleza de los descritos en mi patente inglesa nº 207.562, y en la patente española correspondiente nº 85.311 de 27 de Septiembre de 1923.



Sabido es que la cantidad de ácido sulfúrico u otro agente condensador ejerce influencia material en la acetilación. Así, por ejemplo en determinadas condiciones, si se emplea ácido sulfúrico en cantidades relativamente pequeñas, se conseguirá una acetilación, pero en el curso de esta acetilación, la mezcla obtenida adquiere cuerpo o rigidez y llega a solidificarse, haciendo prohibitivo el empleo de los productos y en todo caso dificultando mucho su uso. Por ejemplo, en mi anterior patente inglesa nº 14.101 de 12 de Octubre de 1914 se hace la indicación de que con un 3% o menos, de ácido sulfúrico, se obtiene una especie de gelatina blanquicina, a menos que la reacción se inicie a baja temperatura o acompañada de enfriamiento, y aun cuando se produzca el enfriamiento antes de iniciar la reacción, se obtiene una solución diáfana y clara la cual, no obstante, puede quedar rápidamente solidificada, sobre todo cuando la celulosa no esté materialmente despolimerizada.

Tanto en mi patente inglesa nº 207.562 como en mi patente española nº 35.311, se hace constar que empleando ácido acético en mayor cantidad que alrededor de unas seis veces el peso de la celulosa, se puede reducir la cantidad de ácido sulfúrico en grado muy notable pudiendo llegar, por ejemplo, a una cantidad mínima que oscile entre medio por ciento y tres por ciento.

El recurrente ha llegado a comprobar que aun empleando cantidades de ácido acético inferiores a seis veces el peso de la celulosa, como por ejemplo de cuatro a seis veces el peso de ésta, y aun menos, se consigue reducir la cantidad de ácido sulfúrico, sin efecto alguno perjudicial, siempre y cuando que se empléen celulosa o materias celulósicas que hayan sido sometidas a tratamientos previos o preliminares con ácidos carboxílicos orgánicos como anteriormente he indicado.

Con arreglo al presente invento, es factible producir la acetilación o eterificación de materias celulósicas que hayan sido sometidas a tratamientos previos



con ácidos carboxílicos orgánicos como los que describo en mi citada patente española nº 35.311, o en mi patente inglesa nº 207.562, así como en mi otra patente inglesa nº 24.867 de 1925 que corresponde a la solicitud de patente española que presento con esta misma fecha y que vá señalada caso "A", como referencia, llevándose a cabo la acetilación u otra eterificación en presencia de ácido acético en cantidad inferior a seis veces el peso de la celulosa; por ejemplo, de cuatro a seis veces el peso de la materia celulósica, o menos y en presencia de agentes de condensación, tales como ácido sulfúrico, en cantidad inferior al 5% del peso de la celulosa, por ejemplo, de 1/2 a 3% del peso de esta última.

Para la realización práctica del presente invento se pueden emplear materias celulósicas que hayan sido sometidas a uno cualquiera de los tratamientos preliminares con ácidos carboxílicos orgánicos conforme se describe en mi patente inglesa nº 24.867 de 1925, que corresponde a la solicitud de patente española que presento con esta misma fecha y que vá señalada caso "A" para su referencia, así como en mi patente inglesa nº 207.562 o en mi patente española nº 35.311, por ejemplo, bien sea hirviendo ^{con} ácido acético, por ejemplo, ácido acético glacial concentrado al 30% o menos, o mediante tratamiento con ácido fórmico en frío, por ejemplo, ácido fórmico al 70 u 80%, o un grado de concentración inferior cualquiera, como por ejemplo 50%, o bien haciendo pasar aire u otros gases inertes cargados o saturados de vapor de ácido acético o de ácido fórmico, (por espacio por ejemplo de algunas horas que podrán ser hasta 24 o más) o por cualquier otro de los tratamientos previos que se describen en mis patentes antedichas, adquiriendo de este modo las materias celulósicas tal reactividad para la acetilación o eterificación que con cantidades de ácido sulfúrico inferiores al 5% del peso de las materias celulósicas, puedan ser acetiladas sin enfriamiento, o en todo caso con poco enfriamiento, según se indica en mi patente inglesa nº 207.562 o en mi patente española nº 35.311 por ejemplo, con cantidades de ácido



sulfúrico que varían entre 3% y 1/2% o aún menos y a la temperatura ordinaria y hasta a una temperatura más alta.

En caso de conveniencia, la acetilación o eterificación se podrá llevar a cabo en suspensión, por ejemplo tratando dichas materias celulósicas previamente tratadas con la expresada cantidad relativamente pequeña de agente condensador tal como ácido sulfúrico, y la pequeña cantidad de ácido acético antedicha, diluyéndose la mezcla con benzol u otros diluyentes, y con anhídrido acético u otro anhídrido que se añadirán.

Además, he podido comprobar que la acetilación o eterificación con arreglo al procedimiento del presente invento, puede ser llevada a cabo ventajosamente en presencia de cantidades relativamente pequeñas tales como alrededor de 1 a 10% o más del peso de la celulosa, de productos orgánicos que tengan una potencia disolvente considerablemente mayor en comparación con el ácido acético, para la celulosa acetilada o eterificada producida, impidiendo dichos productos orgánicos, o contrarrestando por lo menos la tendencia de los derivados de celulosa a precipitarse en el curso del proceso de acetilación u otra eterificación, atribuyéndose a semejante precipitación el que se produzca la gelatinización o endurecimiento. Semejantes productos orgánicos son, por ejemplo el biacetato de etilideno, el ácido láctico o sus derivados acetilosos. La presencia de semejantes productos orgánicos impide dicha gelatinización, y permite, por lo tanto, la producción de acetatos o éteres de celulosa útiles aun cuando se empleen cantidades reducidas de agentes condensadores, tales como el ácido sulfúrico etc..., en cantidades relativamente pequeñas de ácido acético. Entre dichos productos orgánicos el biacetato de etilideno sobre todo ofrece la ventaja de que puede ser recuperado o regenerado después de la acetilación o eterificación, bien sea en forma de acetaldehído, o mediante oxidación del acetaldehído en ácido acético, en cuyo caso su recuperación puede encajar en el sistema de recuperación del ácido acético empleado en



la acetilación o eterificación sin dar lugar a la dificultad de formación de productos diferentes que tuvieran que ser eliminados en la recuperación o regeneración.

Para los fines del presente invento, puedo servirme como materias celulósicas, de algodón (mercerizado o sin mercerizar), o de pulpas o pastas de madera, (preferentemente pulpa de madera que haya sido sometida a tratamiento alcalino, en particular el indicado en mi patente inglesa nº 249.173) u otras materias a base de celulosa o productos de conversión que hayan sido sometidos, a los tratamientos previos anteriormente indicados.

Expongo a continuación algunos ejemplos por vía demostrativa, sobreentendiéndose, desde luego, que no son en modo alguno limitativos.

EJEMPLO I.

Se prepara el algodón de antemano, bien sea tratándole con unas cinco veces (o menos), a 10 veces en peso de ácido fórmico al 70 u 80% y por espacio de dos a cinco horas en frío, o mediante tratamiento en la forma que se explica en mi patente inglesa nº 24.867 de 1925 que corresponde a la solicitud de patente española que presento con esta misma fecha (y que vá señalada caso "A" para su referencia), con una mezcla de aire y de vapores de ácido fórmico o ácido acético, o mediante ebullición por espacio de 3 a 6 horas con unas 5 a 10 veces su peso de ácido acético al 80 o 100%. Será preferible cuando se emplee ácido fórmico o vapores de ácido fórmico, someter la materia celulósica a la acción de una corriente de aire u otro gas inerte análogo, a fin de eliminar del todo o casi del todo dicho ácido, antes de proceder a la acetilación o eterificación.

Después de esta preparación o tratamiento preliminar el algodón es sometido a acetilación con cuatro a seis veces su peso de ácido acético, con dos y media a tres veces su peso de anhídrido acético y con 1/3% a 2% de su peso de ácido sulfúrico. La acetilación se lleva a cabo a la temperatura ordinaria, pero se puede aplicar enfriamiento si se quiere y



1926

- 8 -

hasta un ligero calentamiento puede tambien ser aplicado, en el orden por ejemplo, de 30 a 40° C.,

EJEMPLO 2.

Se prepara acetato de celulosa de una manera análoga a la indicada en el ejemplo 1, añadiéndose, sin embargo, a la mezcla de acetilación, de 1/2% a 10%, (calculado sobre la celulosa) de biacetato de etilideno. O si se quiere, el biacetato de etilideno se podrá formar en la misma mezcla de acetilación, añadiendo por ejemplo, la cantidad equivalente de acetaldehído que se combina con el anhídrido acético en presencia del ácido sulfúrico para formar biacetato de etilideno.

Los acetatos de celulosa u otros éteres celulósicos producidos mediante el procedimiento del presente invento, se podrán si se quiere someter a uno cualquiera de los tratamientos secundarios convenientes cuales los que se describen, por ejemplo, en mi patente española nº 85.311, o en mis patentes inglesas Nos: 207.562, 20.852 de 12 de Septiembre de 1912; 20.977 de 15 de Julio de 1911, así como en mi patente de los Estados Unidos nº 1.217.722 de 27 de Febrero de 1917, en cuyas dos últimas en particular se describen con amplos detalles procedimientos de ulterior tratamiento para transformar los productos de acetilación primarios en productos que tengan otras solubilidades, según se desée, y a los cuales me refiero en obsequio a la brevedad. En estas patentes de referencia demuestro de que manera los productos de eterificación primarios o sus soluciones de eterificación u otras formadas por soluciones de los mismos o en suspensión pueden ser así transformados empleando las soluciones de acetilación directa u otras soluciones de los productos de eterificación primarios con o sin aditamento de agua u otros agentes de acción análoga que produzcan el efecto de destruir el anhídrido acético, y que al propio tiempo puedan preferentemente eterificarse sin producir agua en forma alguna, aun de una manera intermedia, como por ejemplo,



el ácido láctico, (pués la ausencia de agua u otros agentes de acción análoga en el tratamiento o la cantidad de agua o de otros agentes de acción análoga empleados, dirigen las fases de solubilidades que por ellos pasan).

Asi, por ejemplo, las soluciones de eterificación podrán ser tratadas neutralizando el efecto del agente condensador del todo o en parte y ser sometidas en tal forma a un tratamiento secundario, bien sea a la temperatura ordinaria, o mediante aplicación de calor, a una más alta temperatura para activar la reacción, es decir, teniendo en realidad tan solo ácidos orgánicos libres.

Asimismo, he explicado en mis citadas patentes que cuanto más flojo o débil sea el agente condensador, mayor cantidad de agua o de otros agentes de acción similar se podrán emplear en la reacción secundaria para lograr determinadas fases de solubilidades, sin excluir sin embargo el empleo de menor cantidad de agua o de agentes de acción similar, o sin emplear agua alguna o agentes de acción similar para pasar por muchas más fases de solubilidades de una manera más lenta y por lo tanto más señalada, mientras que si los agentes condensadores son de más fuerza, las cantidades de agua o de agentes de acción similar, tendrán que ser reducidas a fin de lograr determinadas solubilidades basadas en una determinada solución de acetilación, a menos que se pasen por alto determinadas solubilidades físicas, o no aparezcan estas en absoluto.

En obsequio a la brevedad, tan solo se hace mención de estos hechos porque ejercen igual influencia, o son de análoga aplicación en este caso, pero para más detalles convendrá referirse a las memorias descriptivas de las patentes antedichas, en las que estos puntos se explanan con todo detalle.

Por vía de ejemplo, el ulterior tratamiento para variar las solubilidades de los productos de eterificación primarios se podrá efectuar exponiendo dichos productos primarios al ulterior tratamiento sin aislarlos de las soluciones



de eterificación, o bien aislando los productos y exponiéndolos al tratamiento secundario, ya sea disueltos de nuevo o en suspensión, debiendo tenerse presente, que al llevar a cabo la reacción secundaria, todo exceso o sobrante de anhídrido tiene primeramente que quedar destruido por el agua u otros agentes destructores del anhídrido, los cuales debieran ser de por sí capaces de eterificación sin producir agua, por ejemplo ácido láctico y que la reacción secundaria puede tener lugar en ausencia o en presencia de agua o de agentes de acción análoga y que, según la cantidad de agua o de agentes de acción análoga que se empleen o que haya presentes en la reacción secundaria, y el tiempo de reacción y temperatura observados, se podrán lograr diferentes fases de solubilidades y desaparecer de nuevo a medida que se prolongue la reacción, en el bien entendido de que cuanta menor cantidad de agua o de agente de acción análoga se emplee, mayor será la amplitud de dichas fases.

El ulterior tratamiento o reacción podrá tener lugar preferentemente a la temperatura ordinaria aproximadamente, o según también se explica en mis citadas patentes de referencia, con el fin de activar o acelerar la reacción, se podrá aplicar calor y habrá casos en que hasta se pueda calentar a 50° y aun a 80° y 100° C, (después de neutralizar el agente condensador que pudiera haber presente preferentemente en la medida de un sulfato neutro o de una sal neutra). Se sobreentiende, sin embargo, que las varias solubilidades desarrolladas en la reacción o tratamiento secundario de los productos del presente invento, no habrán de corresponder necesariamente a las que se desarrollan en los productos obtenidos con arreglo a mis patentes inglesas anteriormente citadas Nos: 20.977 de 15 de Julio de 1911; 14.101 de 12 de Octubre de 1914; 6.463 de 4 de Abril de 1914, y la n° 100.009 por cuanto que los productos de acetilación primarios que pueden obtenerse mediante el nuevo procedimiento que constituye el objeto del presente invento, pueden tener otras solubilidades que los que se producen con arreglo a mis citadas patentes



Asimismo, cualesquiera otros procedimientos conocidos de reacción secundaria o ulterior tratamiento, podrán ser aplicados a los productos de eterificación primarios obtenidos con arreglo al presente invento.

N O T A .
=====

Habiendo ya descrito y detallado con toda amplitud la naturaleza de nuestro invento, así como la manera de llevarlo a cabo en la práctica, debemos hacer constar que las disposiciones anteriormente descritas son susceptibles de ligeras modificaciones en sus dimensiones y detalles, sin que por ello se altere el principio fundamental del invento y lo que constituye la esencia del mismo y por lo que solicitamos patente de invención por veinte años en España es por: "Perfeccionamientos en la fabricación de derivados de la celulosa"; caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Por un procedimiento para la fabricación de éteres de celulosa y en particular el acetato de celulosa, en el que las materias celulósicas que han sido sometidas a un previo tratamiento en la forma que se describe en mi patente inglesa nº 24.867 de 1925, o en mi correspondiente solicitud de patente española que presento con esta misma fecha (y que vá señalada caso "A" para referencia), o en mi patente inglesa nº 207.562, o en mi patente española nº 85.311, se eterifican o acetilizan en presencia de agentes condensadores tales como el ácido sulfúrico, empleados en cantidad inferior al 5% del peso de la celulosa, por ejemplo en menos de 1/2% hasta 3% calculado sobre la celulosa, y en presencia de ácido acético en cantidad menor a seis veces el peso de la celulosa, como por ejemplo de cuatro a seis veces el peso de ésta.

2º.- Un procedimiento con arreglo a la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que la acetilación o eterificación tiene lugar en presencia de productos orgánicos cuya fuerza disolvente es notablemente superior en comparación con el ácido acético para la celulosa acetilada o eterificada,



tales por ejemplo como el biacetato de etilideno o el ácido láctico o sus derivados acetilosos, con el fin de impedir que se gelatinice el derivado celulósico en el curso de la eterificación y acetilación.

2ª.- Un procedimiento con arreglo a la reivindicación 2ª, caracterizado por el hecho de que los expresados productos orgánicos se emplean en cantidades relativamente pequeñas dentro del margen de 1% al 10% del peso de la celulosa.

3ª.- Un procedimiento con arreglo a una cualquiera de las reivindicaciones 1ª, 2ª, o 3ª, caracterizado por el hecho de que la acetilación es llevada a cabo en suspensión, en presencia de benzol o de diluyentes similares.

5ª.- Una modificación del procedimiento con arreglo a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizándose por el hecho de que los acetatos de celulosa o los éteres de celulosa producidos por dicho procedimiento, son sometidos a tratamientos secundarios en la forma que se indica en mi patente española Nº 85.311, o en mis patentes inglesas Nos: 207.562, 20.977 de 1911, 20.852 de 1912 o en mi patente de los Estados Unidos Nº 1.217.722.

"Perfeccionamientos en la fabricación de derivados de la celulosa"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de doce hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 30 de Septiembre de 1926.

Henry Dreyfus.

Por Poder

de SARTOS A. DE 071

P.F.