

Caso 6.

Patente Española

# MEMORIA

descriptiva sobre: "Perfeccionamiento en la fabricación de derivados de la celulosa."

POR

Henry Oxyfus

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 1923, 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 mi 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 24.367 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 ácidos o ácido 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 24.867 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<sup>de</sup> que manera las materias celulósicas sometidas al previo tratamiento en la forma descrita en dichas patentes, 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 35.311 de 27 de Septiembre de 1923.



Asimismo, en mi patente inglesa nº 24.368, solicitada en 6 de Octubre de 1925, que corresponde a la patente española que solicito con esta misma fecha (que vá señalada caso "B" para referencia), ya describo de que manera las materias celulósicas sometidas a pródigo tratamiento con arreglo a los métodos que se describen en mi citada patente inglesa nº 24.367 de 1925 que corresponde a la solicitud de patente española que presento con esta misma fecha, (señalada caso "A" para su referencia), así como también en mi patente inglesa nº 207.562 o en mi patente española Nº 85.311, pueden ser sometidas a eterificación o acetilación en presencia de cantidades de un agente condensador, tal como el ácido sulfúrico, cantidades que habrán de ser inferiores al 5% calculado en peso de la celulosa, (por ejemplo, por bajo de 1/2% hasta un 3% del peso de la celulosa), y en presencia de cantidades de ácido acético que sean inferiores a seis veces el peso de la celulosa, como por ejemplo, por bajo de cuatro hasta seis veces el peso de esta materia. Según ya explico en mi citada patente inglesa nº 24.368 de 1925 que corresponde a la solicitud de patente española que presento con esta misma fecha, (señalada caso "B" para referencia), la naturaleza eminentemente reactiva de dichas materias celulósicas pródigo tratadas permite llevar a cabo con éxito perfectamente satisfactorio la eterificación o acetilación aun en presencia de las antedichas cantidades de ácido acético y de agente condensador tal como el ácido sulfúrico. Ya describo también en mis citadas patentes, de que manera la acetilación puede llevarse a efecto en solución o en suspensión en presencia de agentes diluyentes, tales como el benzol y sus análogos.

Hasta hoy en día los ésteres de celulosa o el acetato de celulosa obtenidos mediante eterificación o acetilación de la celulosa con medios de eterificación gaseosos, en ausencia total o casi en ausencia de benzol u otros diluyentes líquidos, (es decir, eterificando o acetilando la celulosa en estado sólido o fibroso natural en ausencia total o casi total de benzol u otros diluyentes líquidos, y en ausencia de



disolventes líquidos, o en presencia de cantidades tan pequeñas de disolventes líquidos que el acetato de celulosa se produzca materialmente en estado sólido o fibroso, y no en la forma de su solución), no han demostrado reunir las debidas propiedades de los éteres producidos por otros métodos y que tan necesarios son para la mayoría de las aplicaciones industriales o del comercio. Esto obedece a un número de causas pudiéndose citar entre otras las cantidades de agente condensador (tal como el ácido sulfúrico), empleadas que han dado lugar a tanto calor.

El recurrente ha comprobado que las materias celulósicas sometidas a previo tratamiento con arreglo a los métodos que se describen en su patente inglesa nº 24.867, de 1925 que corresponde con su solicitud de patente española presentada con ésta misma fecha, (señalada caso "A" para referencia) así como en su otra patente inglesa nº 207.562 o en su patente española nº 85.711, debido al considerable aumento de su reactividad pueden ser eterizadas o acetiladas en ausencia total o punto menos que total de benzol u otros diluyentes líquidos, para producir éteres de celulosa o acetato de celulosa de suma utilidad. Esto implica una enorme ventaja por cuanto que permite prescindir de la mayor parte del líquido o solución empleado, y, además, porque no se precisa precipitación alguna de la solución acetilante o eterificante. Asimismo los productos de acetilación u otra eterificación que por medio de dichos procedimientos se producen son mucho más homogéneos más puros y más limpios y reúnen otras muchas más ventajas que no se ocultarán a nadie que sea entendido en la materia, y de las que huelga hacer mención en este escrito.

Con arreglo al presente invento, consigo producir acetatos de celulosa u otros éteres de celulosa, sometiendo las materias celulósicas, que hubieren ya sido objeto de tratamiento previo con ácidos carboxílicos orgánicos en la forma que se indica en mi citada patente inglesa nº 207.562, o en mi patente inglesa nº 24.867 de 1925 que corresponde



a la solicitud de patente española que presento con esta misma fecha (señalada caso "A" para referencia) o en mi patente española nº 25.311, a acetilación o eterificación en ausencia total o casi total de benzol u otros diluyentes líquidos, (es decir a acetilación o eterificación en su estado natural o fibroso, y en ausencia total o punto menos que total de benzol u otros diluyentes líquidos, y en ausencia de disolventes líquidos, o en presencia de cantidades tan pequeñas de líquidos disolventes que los acetatos de celulosa u otros éteres de celulosa se produzcan materialmente en su estado sólido o fibroso, y no en la forma de sus soluciones), efectuándose la acetilación u otra eterificación, haciendo pasar los vapores del agente de acetilación u otro agente o agentes de eterificación, mezclados o no con vapores de disolventes tales como el vapor de ácido acético y mezclados o no con aire u otro gas o gases inertes, por encima de dichas materias celulósicas, es decir rozándolas, o a través de la masa de las mismas, realizándose la reacción en presencia o en ausencia de agentes condensadores, y preferentemente de agentes condensadores tales como el ácido sulfúrico, siendo, además, recomendable que la reacción se lleve a cabo después de impregnar las materias celulósicas de una manera cualquiera conveniente con el agente o agentes condensadores.

En la realización práctica del invento, principio por impregnar las antedichas materias celulósicas previamente tratadas de una cantidad relativamente pequeña o reducida de agente condensador, tal como el ácido sulfúrico, como por ejemplo de 1/2% a 3% en peso de las materias celulósicas, efectuándose la impregnación con una solución del agente condensador en agua o ácido acético, y separando luego del todo o en parte el ácido acético o el agua mediante prensado hidroextracción o secado, o bien haciendo pasar una corriente de aire o de otro gas o gases inertes a través de la masa del material. En este último puede quedar algo de ácido acético diluido o algo de agua .

Se sobreentiende desde luego, que el previo tratamien-



con ácidos carboxílicos orgánicos, tales como el ácido acético en estado líquido, podrá ir , si se quiere acompañado o combinado de la impregnación con el agente condensador, y ser llevado a cabo, por ejemplo, en la forma que se indica en mi citada patente española nº 85.311, o en mi patente inglesa nº 207.562, después de lo cual, (y antes de proceder a la acetilación u otra eterificación), el ácido acético u otro es eliminado del todo o en parte en la forma anteriormente indicada, es decir, mediante prensado hidroextracción, secado o bien haciendo pasar aire u otro gas o gases inertes a través de la masa del material.

En vez de emplear cantidades relativamente pequeñas o reducidas de un agente o agentes condensadores, se pueden emplear mayores cantidades; ahora bien, el empleo de cantidades mayores tiene su inconveniente.

Después de la impregnación o remojo de la materia celulósica, esta podrá ser sometida a acetilación u otra eterificación haciendo pasar sobre dicha materia o a través del seno de su masa, vapores del agente acetilador u otro agente o agentes eterificadores, en presencia o en ausencia de vapores de ácidos orgánicos, como el ácido acético, por ejemplo, y, preferentemente, mezclados con aire u otro gas o gases inertes análogos. Así, por ejemplo, puedo emplear una mezcla de aire u otro gas o gases inertes y de vapor anhídrido acético, o bien una mezcla de aire u otro gas o gases inertes y los vapores del anhídrido acético y del ácido acético. Semejantes mezclas se podrán formar o preparar de una manera cualquiera conveniente como por ejemplo mezclando los gases y el vapor, pero, preferentemente, se forman o preparan haciendo pasar aire u otro gas o gases inertes, a través de anhídrido acético o de anhídrido acético mezclado con ácido acético, bien sea en frío o con aplicación de calor. Las materias celulósicas son sometidas de preferencia, a una constante agitación o removido por acción mecánica en el curso de la acetilación u otra eterificación, sometiénolas, por ejemplo, a la acción de



dichos vapores o mezclas de vapores y de aire o gas análogo, en unos tambores giratorios o aparatos por el estilo. Será menos preferible llevar a cabo la reacción sin dicha agitación o removido .

La reacción podrá llevarse a cabo si se quiere calentando, bien sea las materias celulósicas o los citados vapores (o mezclas que contengan ambos), o bien calentando las dos cosas; no obstante, la reacción también se podrá llevar a cabo sin calentamiento, por más que de esta última manera, la reacción tarda bastante más tiempo en efectuarse.

Asimismo, si se emplean agentes condensadores de naturaleza volátil, estos podrán pasar en unión de los vapores del agente de acetilación o eterificación, (o de mezclas de dichos vapores con aire u otro gas o gases inertes), por encima de la materia celulósica o a través de la masa de la misma, háyase o no impregnado dicha materia celulósica de substancias catalíticas de antemano.

En caso de conveniencia, los vapores del agente o agentes de acetilación u otra eterificación podrán ser pasados por encima o a través de las materias celulósicas, sin necesidad de mezclarlos con aire u otro gas o gases inertes por ejemplo, haciendo pasar los expresados vapores, (contengan estos o no vapores catalíticos o vapores de ácido acético o sus similares), por encima o a través de las expresadas materias celulósicas y mediante aplicación del vacío.

Los vapores ya se empléen o no mezclados con aire u otro gas o gases inertes podrán ser sometidos a procedimientos para su recuperación o regeneración después de haber sido pasados por encima de las materias celulósicas o a través de ellas, o bien podrán ser puestos en circulación, o ser pasados de nuevo por encima de las materias celulósicas hasta que el agente de acetilación o eterificación quede agotado del todo o en parte, preferentemente, después que dichos vapores han sido pasados por encima o a través de las materias celulósicas o a través de ellas, y antes de ser pasados de nuevo o puestos en circulación se deberán graduar



para compensar aquellos cambios que hayan podido sufrir en su constitución en el curso de la reacción. Así, por ejemplo, cuando el anhídrido acético solo o mezclados con aire u otro gas o gases inertes y mezclado o no con vapor de ácido acético, es pasado por encima de las materias celulósicas, o a través de ellas, los vapores que emanen contendrán una determinada cantidad de anhídrido acético, pero antes de volver a pasar nuevamente dichos vapores por encima de las materias celulósicas o a través de su masa, será recomendable añadir más anhídrido acético a los vapores, a fin de compensar el anhídrido acético consumido durante la reacción; no obstante, los vapores podrán ser pasados sin ulteriores adiciones hasta que el anhídrido quede materialmente agotado.

La reacción podrá proseguir hasta alcanzar el necesario grado de acetilación o eterificación, lo cual se podrá comprobar o averiguar por ejemplo, mediante análisis de los productos, o ensayos respecto a su solubilidad en el disolvente o disolventes apropiados.

Claro está que los antedichos ejemplos de métodos de realización práctica del invento, se exponen tan solo por vía demostrativa y no deberán considerarse en modo alguno como limitativos.

Como materias celulósicas adecuadas a los fines del presente invento, puedo emplear el algodón (mercerizado o sin mercerizar), las pulpas o pastas de madera, (como por ejemplo, la pulpa de madera que haya sido previamente sometida a un tratamiento con un álcali, en particular el tratamiento alcalino indicado en mi patente inglesa N<sup>o</sup> 249.173), u otras materias celulósicas o productos de conversión que hayan sido sometidos a los previos tratamientos anteriormente indicados, hayan sido o no dichas materias previamente tratadas despojadas, con anterioridad a la acetilación, de la totalidad o casi totalidad del ácido acético, dado caso que sea este ácido el empleado en dichos tratamientos previos. Así, por ejemplo, cuando se emplee el ácido acético, bien sea



en forma de vapor o en estado líquido para los previos tratamientos anteriormente indicados será potestativo eliminar de las materias celulósicas, (del todo o en parte), el ácido acético antes de proceder a la acetilación o eterificación, por ejemplo, someténdolas a la acción de una corriente de aire o de otro gas o gases inertes, y en el caso de emplearse ácido acético líquido, mediante hidroextracción prensado u otra operación análoga con o sin sujeción o sumisión subsiguiente a una corriente de aire o de otro gas o gases inertes. En el caso de emplearse ácido fórmico para los previos tratamientos anteriormente descritos, las materias celulósicas deberán quedar limpias, (por ejemplo, de una manera análoga a la indicada para el ácido acético), del ácido fórmico, antes de proceder a la acetilación u otra eterificación, con el fin de evitar reacciones con el anhídrido acético u otro agente o agentes de eterificación.

Los acetatos de celulosa u otros éteres de celulosa producidos por el procedimiento que constituye el objeto del presente invento, podrán, si se quiere ser sometidos a tratamientos secundarios o reacciones, con el fin de modificar sus solubilidades, bien sea antes o después de estabilización o de eliminación o neutralización de los agentes condensadores. Semojantes tratamientos secundarios o reacciones podrán ser llevados a cabo en suspensión, o después de haber disuelto de antemano el acetato de celulosa u otros éteres de celulosa en ácido acético u otros disolventes.

Considero, sin embargo, lo más indicado llevar a efecto el tratamiento secundario sometiendo los derivados de celulosa, después de su acetilación u otra eterificación, a la acción de los vapores de ácido fórmico o de ácido acético, (o mezclas de dichos vapores), que contengan el suficiente grado de humedad para destruir cualquier cantidad de anhídrido u otro agente eterificador que pudiera quedar como residuo en los derivados de la celulosa, y aun cuando contuvieran exceso de humedad o de vapor de agua. También es potestativo,



aun cuando no de tan ventajosos resultados, emplear vapor de agua o humedad solamente, sirviéndose, por ejemplo de reducidas cantidades de vapor de agua mezclado con aire u otro gas o gases inertes análogos.

Los expresados vapores podrán ser pasados sobre los materiales o a través de ellos, de una manera análoga a la empleada en el proceso de acetilación o esterificación, es decir, que se podrán emplear mezclándolos o no con aire u otro gas o gases inertes, que se haran pasar sobre los derivados de la celulosa o a través de ellos, preferentemente al propio tiempo que se los remueve o agita, por ejemplo en tambores o bombos giratorios o aparatos equivalentes. Asimismo, los vapores de ácido clorhídrico, vapores de ácido nítrico u otros vapores, podrán ser empleados, si se quiere, mezclados con los vapores de ácidos orgánicos o vapores de agua. Así, por ejemplo me reservo la facultad de emplear vapores de ácido acético o de ácido fórmico, (o mezclas de dichos vapores) cargados o saturados de cierta cantidad de vapor de ácido clorhídrico, ácido nítrico u otro vapor, en presencia o en ausencia de una mayor o menor cantidad de humedad que favorezca o estimule los cambios de solubilidad. Preferentemente empleo dichas mezclas en frío y pasándolas mezcladas con aire u otro gas o gases inertes, en el caso de emplearse vapores de ácidos minerales, pero cuando se empleen ácidos orgánicos tales como el ácido acético, se podrá aplicar calor hasta llegar a temperaturas que oscilen entre 70° y 100° C, a fin de activar la reacción.

Como es consiguiente, la forma especial de llevar a cabo los tratamientos secundarios o reacción, según acabo de indicar, es tan solo por vía demostrativa, y de ningún modo limitativa.

También es factible llevar a cabo los tratamientos secundarios o reacciones previa disolución de los derivados de celulosa en ácido acético u otros disolventes, o después de haber formado primeramente suspensiones de los derivados de celulosa, añadiendo, por ejemplo, benzol u otros diluyentes



análogos en presencia o en ausencia de ácido acético u otro ácido equivalente. En semejantes casos, los tratamientos secundarios o reacciones se podrán llevar a cabo, por ejemplo, por los métodos que se describen en mi patente española nº 85311 en mis patentes inglesas Nos: 207.562, en la 20.852 de 12 de Septiembre de 1912, en la 20.977 de 15 de Julio de 1911, y en la patente de los Estados Unidos Nº 1.217.722, del 27 de Febrero de 1917, en cuyas dos últimas en particular se describen con todo detalle los procedimientos de ulterior tratamiento para transformar los productos de acetilación primarios en productos que tengan otras solubilidades, que se deséen dar, y a los cuales me refiero en obsequio a la brevedad. En las patentes de referencia, demuestro de que manera los productos de eterificación primarios o sus soluciones de eterificación u otras preparaciones hechas con soluciones de los mismos o en suspensión, pueden ser transformados utilizando las soluciones de acetilación directa u otras soluciones de los productos de eterificación primarios, con o sin aditamento de agua o de otros agentes que ejerzan acción análoga y que produzcan el efecto de destruir el anhídrido acético, y que al propio tiempo puedan ser eterificados, de preferencia, sin producir agua en forma alguna, ni aún 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 agentes de acción análoga que se empleen dirigen las fases de solubilidades por las cuales se pasa).

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

En mis patentes de referencia, explico tambien que cuanto más flojo sea el agente condensador, mayor cantidad de agua o de otros agentes de acción similar podrá ser



empleada en la reacción secundaria para conseguir determinadas fases de solubilidades, sin excluir, no obstante, el empleo de menor cantidad de agua o agentes de acción similar y hasta sin emplear agua alguna ni agentes de acción similar para pasar por muchas más fases de solubilidades, de una manera más lenta y por lo tanto, más señalada o pronunciada, al paso que si los agentes de condensación son de mayor 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 dejen pasar determinadas fases de solubilidad o de que nunca aparezcan.

En obsequio a la brevedad, tan solo se citan aquellos hechos que influyan de una manera análoga o que sean aplicables en este caso, pero para más detalles, convendrá consultar las patentes anteriormente citadas en las que se explanan estos puntos con toda amplitud.

Diremos, por vía de ejemplo, que el ulterior tratamiento para variar las solubilidades de los productos de eterificación primarios, podrá ser llevado a cabo exponiéndolos al ulterior tratamiento después de disueltos previamente en ácido acético o disolventes análogos, o después de haber formado primeramente suspensiones de los mismos en bencol u otros diluyentes equivalentes, en presencia o en ausencia de ácido acético o su equivalente, debiendo tenerse presente que al llevar a cabo la reacción secundaria cualquier exceso o residuo de anhídrido tendrá que ser destruido primeramente por agua u otros agentes anhídrido-estructores, los cuales a su vez, deberán ser susceptibles de eterificación sin producir agua, como por ejemplo, el ácido láctico, y que la reacción secundaria podrá tener lugar en ausencia o en presencia de agua o de otros agentes de acción análoga, teniendo también presente que según la cantidad de agua o de agentes de acción análoga que se emplee o que existan en la reacción secundaria, y según el tiempo que dure la reacción y la temperatura



observada, se podrán alcanzar diferentes fases de solubilidad, y desaparecer de nuevo a medida que se prolongue la reacción, sobreentendiéndose desde luego que cuanto menor sea la cantidad de agua o de agente de acción análogo que se emplee, mayor será la amplitud de dichas fases.

El tratamiento ulterior o reacción deberá tener lugar, preferentemente alrededor de la temperatura ordinaria, o según ya explico en mis antedichas patentes, con el fin de activar la reacción, se podrá aplicar calor, llegando en algunos casos hasta los 50° y aun hasta los 80° o 100° C, de temperatura, (después de neutralizado el agente condensador que hubiere 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 con las que se desarrollan en los productos obtenidos con arreglo a mis antedichas patentes inglesas Nos: 20.977 de 1911; 14.101 de 1915; 6.467 de 1915; 100.009 y 207.562, así como en mi patente española nº 85.311, por cuanto que los productos de acetilación primarios que son susceptibles de obtenerse por el nuevo procedimiento del presente invento, podrán tener otras solubilidades que los producidos con arreglo a mis patentes de referencia.

Citaré a continuación algunos ejemplos por vía demostrativa, sobreentendiéndose, desde luego, que de ningún modo son limitativos.

#### EJEMPLO 1.

Se toma algodón, que haya sido objeto de previo tratamiento durante más de 24 horas con vapor de ácido acético, según se describe en mi patente inglesa nº 24.867 de 1925, o en la correspondiente solicitud de patente española que presento con ésta misma fecha, (señalada caso "A" para referencia), y después de hacer pasar por él aire u otro gas inerte hasta eliminar materialmente todo el ácido



acético se echa en un tambor giratorio revestido de una camisa o envolvente y montado en unos gorrinos huecos que comuniquen por uno de los lados con una bomba de vacío, y por el otro lado con un recipiente calentado a vapor que contenga anhídrido acético. Dicho tambor deberá ir provisto, preferentemente, de una disposición apropiada de tabiques o aletas de choque, o de unos tubos de admisión radiales y perforados, a fin de distribuir de una manera uniforme el vapor de anhídrido acético. Después se reduce la presión hasta  $1/10^2$  (una décima) de atmósfera y se calienta el tambor a unos  $70^{\circ}$  u  $80^{\circ}$  C, mientras que el recipiente que contiene el anhídrido acético se calienta a la temperatura de ebullición, o sea alrededor de  $72^{\circ}$  -  $77^{\circ}$  C y a la presión indicada. La acetilación de la celulosa se verificará de una manera progresiva, y por último se completa la reacción, tomando una muestra de prueba que acusará el deseado grado de solubilidad. Los vapores de anhídrido acético que salen del aparato, se condensan y vuelven al ciclo del procedimiento después de sufrir una purificación o depuración conveniente, si preciso fuere.

#### EJEMPLO 2.

Se toman 100 partes de celulosa, tratándolas previamente y mediante ebullición por espacio de 3 a 6 horas, con una cantidad de 5 a 10 veces su peso de ácido acético al 80-100%, y se remojan en una solución acuosa que contenga de 2 a 3 partes de ácido sulfúrico. Después de dejar la celulosa durante algún tiempo en remojo se pone a secar y se echa en un tambor análogo al empleado en el Ejemplo 1.

Ahora bien, en el presente caso, el recipiente que comunica con el tambor contendrá ácido acético glacial y anhídrido acético en partes iguales aproximadamente, y habrá una tubería con su correspondiente válvula reductora que pondrá el fondo de dicho recipiente en comunicación con el aire exterior, o si se quiere, el aire aspirado podrá ser secado de antemano. La temperatura del tambor se eleva entonces a  $30^{\circ}$ - $40^{\circ}$  C, se reduce la presión por medio de la



bomba de vacío, calentándose la mezcla de ácido anhídrido hasta el punto de ebullición precisamente. Se deja que prosiga la reacción hasta alcanzar el necesario grado de esterificación, (lo cual se podrá comprobar por la determinación de solubilidad que acusen las muestras de prueba extraídas); entonces se suspenderá el procedimiento, reemplazándose la mezcla de ácido acético y de anhídrido acético por ácido acético acuoso al 70-80%. Luego se vuelve a reducir la presión y se continúa el tratamiento secundario, hasta que una nueva muestra de prueba acuse la debida solubilidad, por ejemplo, en alcohol con cloroformo, en alcohol con bencina, etc...

EJEMPLO 3.

En este caso el procedimiento se lleva a cabo de una manera análoga a la empleada en el ejemplo 2, solo que en vez de emplear ácido sulfúrico como catalizador, se emplea ácido clorhídrico en estado gaseoso. El gas ácido clorhídrico, secado de preferencia, mediante pase a través de ácido sulfúrico, se mezcla en la corriente antes de dar entrada a esta en el recipiente que contiene el anhídrido acético y el ácido acético glacial, y se emplea en la proporción de un 3% sobre poco más o menos. En todo lo demás el procedimiento se lleva a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 2.

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 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:



19.- Por el hecho de que las materias celulósicas que han sido antes sometidas a previo tratamiento con ácidos carboxílicos orgánicos en la forma que se indica en mis patentes inglesas Nos: 207.562; 24.367 de 1925; o en la solicitud de patente española que presento con esta misma fecha, (señalada caso "A" para referencia), o bien en mi patente española nº 35.311, son sometidas a acetilación o eterificación en ausencia total o casi total de benzol u otros diluyentes líquidos, (es decir, son sometidas a acetilación o eterificación en su estado natural o fibroso, en ausencia total o casi total de benzol u otros diluyentes líquidos, y en ausencia de disolventes líquidos o en presencia de cantidades talmente pequeñas de disolventes líquidos, que los acetatos de celulosa u otros éteres de celulosa se producen materialmente en estado sólido o fibroso y no en la forma de sus soluciones), llevándose a cabo la reacción mediante el pase de vapores de anhídrido acético u otro agente o agentes de acetilación o eterificación, solo o solos o mezclados con aire u otro gas o gases inertes, y solos o mezclados con vapores de ácido acético o disolventes análogos efectuándose dicho pase de vapores sobre las materias celulósicas o a través de la masa de las mismas, debiéndose llevar a cabo la reacción, preferentemente en presencia de agentes condensadores, muy especialmente el ácido sulfúrico.

20.- Un procedimiento con arreglo a la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que las expresadas materias celulósicas se impregnan del agente o agentes condensadores o de soluciones de los mismos antes de someter las expresadas materias celulósicas a la acetilación u otra eterificación.

21.- Un procedimiento con arreglo a la reivindicación 1ª o a la 2ª, caracterizado por el hecho de que la acetilación u otra eterificación se lleva a cabo en presencia de reducidas cantidades de agentes condensadores, tales como el ácido sulfúrico, y en la proporción, por ejemplo, de 1/2% a 3% del peso de las materias celulósicas.

22.- Un procedimiento con arreglo a la reivindicación



1ª o a la 2ª, caracterizado por el hecho de que los citados vapores consisten o contienen anhídrido acético u otro agente o agentes eterificadores, y son pasados de nuevo, o puestos nuevamente en circulación sobre las expresadas materias celulósicas o a través de la masa de las mismas.

52.- Un procedimiento para la fabricación de acetatos de celulosa u otros éteres de celulosa, tal y como queda substancialmente descrito.

53.- Una modificación en el procedimiento con arreglo a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por el hecho de que los acetatos de celulosa u otros éteres de celulosa, producidos con arreglo a dicha modificación son sometidos a tratamientos secundarios o reacciones cualesquiera, y en particular a uno cualquiera de los tratamientos secundarios o reacciones anteriormente descritos.

72.- Los procedimientos para la producción de nuevos productos en forma de acetatos de celulosa u otros éteres de celulosa; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria y especificado en las reivindicaciones que preceden.

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

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

Madrid, 30 de Septiembre de 1926.

Henry Dreyfus.

Por Poder

de SANTOS L. CEREZO

P.P.