



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña

a la

solicitud de una patente de invencion por veinte años en España

a favor de

la Sociedad RUTH-ALDO COMPANY INC. domiciliada en 393 Seventh

Avenue en NEW YORK (Estados Unidos)

por

UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ESTERES DE LA CELULOSA.

Es bien conocido, por la literatura científica y por la literatura de patentes, que se pueden obtener esteres de la celulosa y mas especialmente, de las acetilcelulosas por lasaccion de los anhidos de acidos diluido o no por solventes apropiados sobre la celulosa, en presencia de un agente catalizador. Este agente puede estar constituido por un acido mineral fuerte, por sales acidas tales como los bisulfatos alcalinos por sales neutras de reaccion acida como el sulfato de cobre, el cloruro de zinc, o bien por halogenos libres tales como el cloro, el bromo y el iodo.

Se sabe tambien, que se ha reconocido (patente francesa num. 432.046 del 5 de julio de 1911) que contrariamente a todo lo que se habia pensado en principio, el acido sulfurico puede conducir a resultados excelentes y esto a pesar de su muy gran actividad catalitica.

Sin embargo se ha comprobado que, aun conduciendo a la fabricacion de productos tecnicamente buenos en apariencia, el acido sulfurico presen-



taba, por el contrario graves inconvenientes, y no tenia su pleno efecto mas que a largo plazo. Al igual que la estabilidad de los algodones-polvoras y de las nitro-celulosas en general depende, en su mayor parte de la pequeña cantidad de esterres sulfuricos formados en el curso de la nitracion (HERVE, Monitor Quesneville septiembre 1918) se ha notado que la estabilidad de los acetil- y nitroacetilcelulosas preparados en presencia de acido sulfurico dependia en su mayor parte de la misma causa y que acetatos primitivamente perfectos los primeros años de su preparacion, se hacian cada vez mas acidos con el tiempo, a causa de la presencia de esterres sulfuricos inestables de la celulosa, y que finalmente llegan a ser completamente inutilizables para las aplicaciones corrientes por que perdian su tenacidad.

Se encontrado que se podia evitar este grave escollo y eliminar completamente las sulfacetilcelulosas formadas en el curso de la esterificacion aumentando al mismo tiempo de golpe el valor del producto final, tanto bajo el punto de vista solubilidad, como en el de las cualidades intrinsecamente fisicas y quimicas de los productos de transformacion que se pueden obtener en la industria utilizando los nuevos acetatos como materia prima, cambiando muy sencillamente el proceso de retrogradacion o saponificacion parcial, practicado despues de la acetilacion propiamente dicha de manera que se provoque la destruccion de estos esterres sulfuricos en el mismo curso de la fabricacion.

Se sabe, segun la literatura de patentes, que la saponificacion, tal como es ordinariamente practicada, consiste: bien en agregar una pequeña cantidad de agua a la masa en reaccion y diferir la precipitacion; bien en agregar una pequeña cantidad de agua y elevar a continuacion la temperatura durante el lapso de tiempo necesario para obtener la solubilidad deseada; bien en introducir al mismo tiempo que esta pequeña cantidad de agua una nueva cantidad de acido sulfurico, o una cierta cantidad de una sal de reaccion tal como el bisulfato de sodio, jugando este ultimo aqui el papel de acelerador a fin de reducir a la vez la accion del tiempo y de la temperatura; y por ultimo mezclando a la masa una cierta cantidad de alcohol.



El procedimiento objeto de la presente invencion se verifica en dos tiempos. Consiste en el primer tiempo, en incorporar intima y progresivamente a la masa limpida y viscosa producida en fin de acetilacion por uno de los procedimientos conocidos, tales como los descritos en las patentes francesas num. 301.749 del 30 de junio de 1900, num. 317.007 del 18 de diciembre de 1901, num. 358.079 del 17 de septiembre de 1905, por ejemplo o por el procedimiento que es objeto de la solicitud de patente francesa depositada el 28 de diciembre de 1926 por: "UN PROCEDIMIENTO DE ESTERIFICACION HOMOGENEA DE LA CELULOSA", una solucion acuosa de acido acetico o formico, o una solucion acuosa conteniendo estos dos acidos a la vez, solucion calculada de tal manera que la cantidad de agua introducida por este medio sea justa exactamente para descomponer enteramente el exceso de anhido acido, y que la cantidad de acido sea suficiente para evitar un principio de floculacion. Durante esta operacion-, la temperatura se eleva. Por enfriamiento se reconduce el todo a su temperatura inicial o a una temperatura bastante vecina, a fin de no provocar la alteracion de la acetilcelulosa durante la ejecucion del segundo tiempo.

Este ultimo tiempo consiste en incorporar de nuevo a la masa una nueva cantidad de solucion acuosa acetica o formica, pero conteniendo esta vez una cantidad de acido clorhidrico calculada de una manera tal que los iones H, aportados por este acido clorhidrico, sean por lo menos en numero igual o superior a los iones H aportados por el acido sulfurico primitivamente empleado como catalizador de esterificacion. Ademas las proporciones relativas del conjunto estan calculadas de tal manera que la cantidad de agua presente en toda la masa, sea igual a un 5 a 15 % de la totalidad de los acidos en presencia, una vez vertida la ultima gota del segundo baño saponificante.

En estas condiciones y con el tiempo, la saponificacion parcial de la acetilcelulosa, se prosigue regularmente de una manera perfectamente homognea y con destruccion de los esterios aceto-sulfuricos de la celulosa.

Se le puede acelerar si se desea por una ligera elevacion de la temperatura; despues de lo cual se termina la operacion como de costumbre, pre-



cipitando el acetato de celulosa en el agua, o en cualquier otro agente floculante, haciendo despues un numero suficiente de lavados al agua caliente, antes de llevarle al secador.

EJEMPLO.- Se prepara una solucion de celulosa acetica clara por medio de:

18 Kgs. de algodcn des-hervido.

80 " de acido acetico

40 " de anhido acético.

0,813 Kgs. de acido sulfurico de densidad 1.84.

Se lleva esta solucion a la temperatura de 42° C. de manera que una toma de ensayo floculada, lavada y secada, marque 46 a 48 % de indice de acetilo determinado, por ejemplo, por el metodo descrito en el Monitor QUESNEVILLE de septiembre de 1913, y se incorpora alli progresivamente 25 Kgs. de acido acetico a 60 %.

La temperatura asciende en una docena de grados. Se reconduce a 41° C. por enfriamiento, despues se agrega en 45 minutos aproximadamente, 20 Kgs de acido acetico a 60 % conteniendo exactamente 0,739 Kgs. de acido clorhidrico seco, y se le mantiene a esta temperatura, tanto tiempo como sea necesario para obtener un acetato de celulosa que marque 38 a 43 % de indice de acetilo, al fin de la operacion, lo que corresponde a una solubilidad acetonica total.

En este momento se flocula por 45 Kgs. de agua, y despues se termina la operacion por los lavados habituales en frio y en caliente.

N O T A

La presente invencion, comprende las siguientes reivindicaciones:

I.- Un procedimiento de fabricacion de acetilcelulosa, u otros esteres mixtos aceticos de la celulosa destinados a transformaciones industriales ulteriores, caracterizado por el hecho de que despues de la acetilacion hecha en presencia de acido sulfurico como catalizador, la saponificacion se verifica en dos tiempos, consistiendo el primer tiempo en la destruccion del anhido acético en exceso, con retorno a una temperatura pro-



xima a la temperatura inicial que precede a la operacion; y consistiendo el segundo tiempo, en la adicion de un baño compuesto de una mezcla de agua, de un acido organico y de acido clorhidrico en proporcion que satisfaga rigurosamente la condicion de que la cantidad de iones H aportados por el acido clorhidrico, sea por lo menos en numero igual o superior a los iones H aportados por el acido sulfurico empleado como catalizador de esterificacion.

2.- En resumen se reivindica como de exclusiva invencion y como objeto sobre el que ha de recaer la patente que se solicita por veinte años en España: UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ESTERES DE LA CELULOSA.

Todo conforme queda descrito en la presente Memoria que consta de cinco hojas escritas a maquina por una sola cara.

Madrid 12 de diciembre de 1927

Miguel Bugno