



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 ESTERIFICACION HOMOGENEA DE LA CELULOSA

**

Se sabe, por la literatura científica y por la de las patentes de invencion, que se puede obtener de los eteres o estereres simples o mixtos de la celulosa, y mas especialmente de las acetilcelulosas y acetilnitrocelulosas, por la accion de los anhidos de acidos organicos, diluidos o no por solventes apropiados, sobre la celulosa o sobre las nitrocelulosas especialmente preparadas a este fin, en presencia de una pequeña cantidad de un agente catalizador, pudiendo ser simplemente este agente el acido sulfurico.

Sin embargo, la manera de hacer reaccionar los diferentes productos entre si, no es indiferente para el valor del resultado final, y se ha notado desde hace mucho tiempo, quepartiendo rigurosamente de las mismas cantidades relativas de reactivos, era muy posible obtener productos sin semejanza alguna entre si, frecuentemente, productos completamente inutilis para las necesidades de la tecnica.

Esto tiene por causa, que la esterificacion de la celulosa orde sus compuestos, no es inmediatamente una reaccion homogenea, aun operando unicamente en medios aceticos, puesto que es necesario hacer pasar en principio esta celulosa en solucion. Segun el orden y la manera en que seemplean

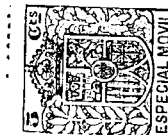


los diversos reactivos, puede existir predominancia de un reactivo sobre otro, frente al complejo celulosico. Es así como ocurre por ejemplo, en el principio de la acetilación de la celulosa tal como se describe en la patente alemana num. 163.316 del 4 de septiembre de 1901 o en la patente francesa num. 473.399 del 12 de junio de 1914, donde la acción sobre la celulosa del ácido sulfurico simplemente diluido en el ácido acético o en un ácido acético que no contenga más que débiles proporciones de anhídrido acético, puede dar lugar fácilmente a una predominación excesiva de la fase hidrolítica, y esto en detrimento evidente de las cualidades mecánicas de resistencia y de flexibilidad del producto final, por poco que la temperatura de inmersión se eleve en algunos grados por bajo de la temperatura óptima establecida, o por poco que se prolongue el contacto.

Ocurre igualmente que tratando la celulosa por las mezclas acetilantes descritas en la patente alemana num. 159.524 del 2 de agosto de 1901 o en las patentes francesas num. 368.766 del 10 de agosto de 1906, - 432.046 del 5 de julio de 1911, - 438,649 del 4 de enero de 1912, puede ocurrir que el momento del empapado por el baño, algunas partes del algodón estén más remojadas que otras, de suerte que resulta una heterogeneidad de tratamiento original que no puede ser atenuada más que imperfectamente a continuación por la prolongación del tiempo de reacción, lo que es más aun en detrimento de las cualidades técnicas del producto final.

Se ha descubierto, y este es el motivo de la presente invención, que se podían evitar todas estas dificultades y eliminar al mismo tiempo todas estas causas de insuceso, es decir, obtener con la mayor regularidad ésteres homogéneos de la celulosa poseyendo cualidades intrínsecas físicas y químicas constantes y completamente superiores, realizando de la manera que se describirá más adelante, la aplicación de los dos principios fundamentales siguientes:

- 1.- Aumentar la permeabilidad de las fibras celulosicas para facilitar la rapidez y uniformizar la penetración de los reactivos hasta la parte central.
- 2.- Realizar una sucesión de estados de equilibrio químicos poco diferentes unos de otros y regidos por la ley de acción de masa, la cual determina el estado final de cada fase en equilibrio, siendo estos dos principios aplicados



a la esterificación de los compuestos celulosicos por el anhídrido acético en presencia de ácido sulfúrico como catalizador o de cualquier otro catalizador eficaz.

3.- Se sabe, que el algodón, por ejemplo, se presenta bajo la forma de tubos huecos contorneados, presentando una superficie cuticular que protege la capa protoplásmica interna. Se sabe igualmente que esta capa cuticular pierde considerablemente su permeabilidad bajo la influencia de causas bien determinadas, tales como una conservación prolongada en un sitio seco, la acción sostenida de una temperatura de 65-70° C. en un secador de aire caliente, una ebullición de algunas horas en el tolueno, fenómeno que puede compararse en cierta medida, al presentado en un grado aun mas elevado por las legumbres secas, tales como los guisantes, las judías y las lentejas que las conineras están obligadas a remojar antes de cocerlas. Un algodón semejante da productos que quedan mas o menos turbios en solución acetónica y esto cualquiera que sea la forma operatoria empleadas para acetilarlos, y esto muy semejantes a causa de la desigual velocidad de ataque de sus paredes o a causa de una modificación química, de un aumento del grado de polimerización del complejo celulosico por ejemplo. Es necesario por tanto hacer secar bien el algodón antes de acetilarle, para no disminuir la riqueza de los baños en anhídrido por una parte, y por otra parte industrialmente se está obligado a menudo a tratar algodones de los que no se conoce siempre todas las etapas de preparación preliminar.

Se ha descubierto el hecho absolutamente imprevisto a priori y completamente sorprendente de que las fibras de algodón recobraban no solamente todas sus cualidades primitivas de empapamiento (se trata del algodón previamente des-hervido) si que así mismo volvían a ser flexibles y blandas con ablandamiento particular de su superficie cuticular, sometiendo las antes de la acetilización a una vaporización en caliente por el ácido acético, y dejando a continuación volver el todo a la temperatura ambiente. Además las fibras de algodón así tratadas, permiten obtener con una regularidad desconocida hasta hoy, soluciones acetónicas de una limpidez perfecta, exentas de pelos o de partículas no acetiladas, y esto cualquiera que sea su duración de con-



servacion o de estancia en el secador.

2.- Se sabe que la acetilacion de las celulosas por el anhídrido acético es una reaccion bimolecular cuya velocidad es proporcional al producto de la concentracion del anhídrido por la concentracion en celulosa, no teniendo el acido ninguna accion sobre la celulosa.

A cada instante, el equilibrio del conjunto puede ser considerado, sin grandes errores, aun desde su principio, como sensiblemente regulado por la ley de accion de masa, y aun cuando el medio no haya llegado aun a ser homogéneo, teniendo en cuenta que la celulosa es un coloide que acaba de hincharse en el baño despues del tratamiento sufrido precedentemente, y que asi los cambios pueden hacerse rapidamente por osmosis, vista la dimension muy pequeña de las fibras, resultando de ello que sobre poco mas o menos y para condiciones de temperatura y de trabajo idénticas, la concentracion en celulosa esterificada es, para un baño dado, proporcional a la concentracion en anhídrido acético e inversamente proporcional a la cantidad de acido formado.

La presente invencion consiste esencialmente en utilizar esta ley para crear una sucesion de estados de equilibrio diferentes, estados que permiten por decirlo asi, el proceder a la acetilacion por etapas sucesivas realizando una sucesion continua de terminos tan inmediatos como posible. La forma operatoria consiste en no suministrar al baño, mas que una parte alicuota del anhídrido necesario para la acetilacion, despues esperar a que el equilibrio se establezca o este muy proximo a establecerse antes de hacer una nueva adicion de la fraccion siguiente.

Esta forma operatoria que ninguna otra patente habia indicado hasta aqui, presenta la ventaja de desarrollar paralelamente la acetilacion de cada fibra al mismo grado o en un grado extremadamente proximo. En efecto, si por una causa cualquiera, principalmente debida al principio de la operacion, a la dificultad de operar un batido riguroso del algodon, una parte de dicho algodon llegara a recibir mas baño acetilante que las otras en el momento de ser vertido, las separaciones en los grados respectivos del vertido, no pueden nunca llegar a ser muy grandes, puesto que la separacion en-

tre las concentraciones en anhídrido entre dos estados consecutivos del medio, no es muy grande, a causa mismamente de la forma operatoria adoptada.

Además, como se entiende que antes de cada nueva adición, el estado de equilibrio se ha alcanzado o está muy próximo a ser alcanzado, resulta que las partes más acetiladas, si existen, pueden retrogradar, de suerte que el conjunto se pone, por decirlo así, al unísono definitivo por el estado del baño en el tiempo considerado, si así puede expresarse. Si es efecto bien conocido que se puede nitrar o desnitrar el mismo algodón en un baño de igual nódulo, cambiando simplemente la concentración de agua del baño, y que existe una posibilidad analoga para la acetilación, puesto que está allí el mismo principio de la saponificación, o retrogradación parcial utilizada para obtener la solubilidad acetonica.

EJEMPLO.- En un aparato calentado sobre 55 a 65° C. puesto en relación con un destilador conteniendo ácido acético, y cargado de 18 Kgs. de algodón, se vaporiza de 20 a 30 Kgs. de ácido acético, teniendo cuidado de batir bien toda la masa; después se lleva el conjunto a la temperatura ambiente, lo que exige alrededor de 8 a 12 horas.

Durante esta operación, es cuando se produce el hinchamiento y el ablandamiento cuticular.

Se prepara a continuación un primer baño compuesto de 70 a 80 Kgs. de anhídrido acético a la concentración de 12.5 a 20 % y conteniendo 0.813 Kgs. de ácido sulfúrico de densidad 1.84, primer baño que se vierte lentamente sobre la masa de algodón empapado previamente, continuando removiéndolo. La temperatura se eleva al mismo tiempo que el algodón comienza a desaparecer. Si es necesario se enfría.

Desde que el equilibrio entre el algodón y el baño se alcanza, lo que se reconoce fácilmente por el tinte tomado por las fibras examinadas a la luz polarizada. Se agrega cuatro veces una cantidad de anhídrido igual a 50 Kgs. es decir 12,500 Kgs. por adición, teniendo cuidado de espaciar cada adición, el tiempo necesario y suficiente para obtener el estado de equilibrio determinado por el cambio de concentración aportado o por lo



menos un estado muy proximo. Teniendo cuidado de calorifugar bien el aparato, el calor desarrollado por la reaccion, que es extermico basta para obtener al cabo de algunas horas una colidicion acetica limpia y refringente, formando largos hilos en los brazos de los agitadores, y compuesta por un acetato de celulosa notablemente homogeneo marcando de 47 a 48 % de indice de acetilo.

Queda bien entendido que la invencion no queda en manera alguna limitada al ejemplo escogido anteriormente, pudiendose emplear otros agentes catalizadores distintos del acido sulfurico. Pudiendo ademas estar seguida la acetilacion de una saponificacion parcial, por los medios conocidos.

N O T A

La presente invencion comprende las siguientes reivindicaciones:

1.- Un procedimiento de esterificacion de la celulosa, o de los esteres nitricos de la celulosa a base de azoe, caracterizado por el hecho de que la masa celulosica es sometida en principio a un tratamiento previo por vapores de acido acetico caliente, a fin de ablandar a la vez la cuticula y la masa protoplasmica y a continuacion a una forma particular de esterificacion consistente en una serie de adiciones sucesivas y convenientemente dosificadas del agente acetilante, y que no tienen lugar mas que despues de que el estado de equilibrio correspondiente a la nueva adicion que haya producido el cambio de concentracion, ha sido alcanzado, teniendo por objeto esta forma operatoria preparar acetilcelulosas o nitroacetilcelulosas perfectamente homogeneas y por consecuencia de alto valor tecnico.

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

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

Madrid 12 de diciembre de 1927

Agustin Ungria
p. p. Miguel Mugra