

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña

a la

solicitud de una patente de invención por veinte años en España

a favor de

la Sociedad RUTH-ALDO COMPANY INCORPORATED domiciliada en 393

Seventh Avenue en NEW YORK CITY (U.S.A.)

por

PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN LA ESTERIFICACION DE LA  
\* CELULOSA.

\*\*\*

La presente invención tiene por objeto una nueva fabricación de los esteres de la celulosa, en particular de los acetilcelulosas, pudiendo ser la materia prima la celulosa de madera o de algodón que puede o no ser previamente transformada por un procedimiento particular, tal como:

a) Un procedimiento de oxidación, según los procedimientos conocidos y de preferencia según la patente francesa depositada bajo el num. 230.326 el 28 de diciembre de 1926 por: Perfeccionamientos en los procedimientos de esterificación de la celulosa.

b) Un procedimiento de molificación o ablandamiento, siguiendo por ejemplo las normas de la primera parte de la patente francesa depositada bajo el num. 230.320 el 28 de diciembre de 1926 por: "Un procedimiento de esterificación homogénea de la celulosa" o según la patente francesa depositada este mismo día por: "Un procedimiento de ablandamiento de las fibras de origen celulósico a fin de facilitar su esterificación"

c) Un procedimiento de esterificación previa y parcial, por un ácido mineral u orgánico, tal como el ácido nítrico o el ácido fórmico.

d) Un procedimiento de esterificación previa y parcial por un alcohol



ejemplo el alcohol benzilico o el alcohol etilico.

Hasta ahora esta esterificacion de la celulosa despues de haber sufrido o no una de estas preparaciones previas, se verifica por la accion del anhido acético y de un catalizador tal como el acido sulfurico, por ejemplo, en presencia de un diluyente constituido generalmente por el acido acético, pudiendo clasificarse como sigue, los diferentes procedimientos empleados:

I.- La celulosa se introduce en la totalidad del baño acetilante, constituido por la mezcla del anhido, del acido acético y del catalizador, en presencia o no de un solvente, por ejemplo el benzol.

Esta forma operatoria se encuentra en las patentes francesas num. 368.738 del 20 de junio de 1906, 458.263 del 22 de mayo de 1913, 449.253 del 28 de agosto de 1912, 523.738 del 9 de octubre de 1920, 505.608 del 31 de octubre de 1919.

Y en las patentes alemanas num. 164.201 del 2 de octubre de 1904, 252.706 del 30 septiembre 1905, 269.193 del 28 diciembre 1909.

II.- La celulosa se empapa de acido acético y despues se sumerje inmediatamente en la totalidad del anhido y del catalizador, en presencia o no de un solvente como el benzol.

A este procedimiento se contrae la patente americana num. 1.236.578 de 14 de agosto de 1917.

III. La celulosa es hidrolizada en la totalidad del acido acético y del catalizador. El anhido es agregado a continuacion en su totalidad, adicionado o no de un solvente como el benzol.

A esta manera de operar corresponden las siguientes patentes americanas: num. 1.236.579 del 14 de agosto de 1917, 245.374 del 26 de febrero de 1907 las patentes francesas num. 319.948 del 22 de marzo de 1902, 458.079 del 27 de septiembre de 1905, 565.654 del 30 abril 1923 y la patente alemana num. 163.516 del 9 octubre 1905.

IV.- La celulosa es hidrolizada previamente en la totalidad del acido acético y del catalizador en presencia de una pequeña cantidad de anhido acético. El anhido acético es agregado a continuacion. A esta



manera de operar se contraen las patentes francesas num. 473.599 del 12 de junio de 1914, 478.436 del 4 de agosto de 1914.

V.- La celulosa se introduce en la totalidad del acido, adicionada del anhídrido acetico. El catalizador es agregado a continuacion, sea en totalidad, o en varias porciones, como en las patentes siguientes: Patente francesa num. 494.832 del 24 de mayo 1917, Patente suiza 120.810 del 28 septiembre 1925.

VI.- La celulosa es sometida a una serie continua de esterificaciones parciales, todas caracterizadas por una serie de adiciones sucesivas y convenientemente dosificadas del agente acetilante y no verificandose mas que despues de haber alcanzado el estado de equilibrio correspondiente a la nueva adicion que ha producido el cambio de concentracion. Este procedimiento se preconiza en la patente francesa depositada por el mismo solicitante bajo el num. 230.320 el 28 de diciembre de 1926, siendo agregado el catalizador en el momento de la introduccion de la primera porcion de anhídrido acetico.

En esta patente se ha insistido ya sobre el hecho de que la manera segun la cual se hacen obrar los diferentes agentes de acetilacion, sobre la celulosa no es indiferente en lo que se refiere al valor intrinseco del producto final. La esterificacion de la celulosa o de sus derivados no es completamente un sistema de reaccion en equilibrio homogeneo; los mono y diacetatos que se producen en principio, son en efecto insolubles en el medio acetilante. Ademas siendo asi que la acetilacion es una reaccion muy fuertemente exotermica, la homogeneidad del producto final, depende en su mayor parte de la habilidad con que se conduce la acetilacion ~~xx~~ es decir, de la habilidad con la cual se evitan las elevaciones locales de temperatura. Estas operaciones se producen tanto mas facilmente al principio de la esterificacion, cuanto que el algod6n, antes de haber sido completamente embebido, se mantiene como mal conductor del calor.

El solicitante ha encontrado y este es el objeto de esta patente, que es muy facil obtener el ser amo de la reaccion, y al mismo tiempo producir



acetatos de celulosa perfectamente homogéneos en cuanto a cualidades ópticas, mecánicas y plásticas, empleando la forma operatoria nueva y original que va a exponerse.

Esta forma operatoria consiste en adicionar a la celulosa una sucesión de baños de acetilación completos, es decir conteniendo el agente catalizador, el anhídrido acético y el diluyente, de la especie del ácido acético, de manera que se pueda fácilmente disipar el calor de reacción, principalmente durante la formación de los monos y diacetatos de celulosa (la celulosa tomada en C12) y esto sin que sea necesario recurrir a una hidrólisis previa.

Esta operación se ha hecho posible a causa de la molificación o ablandamiento del algodón, (tal como se ha preconizado en la solicitud de patente francesa depositada el 29 de diciembre de 1927 por el solicitante por "Un procedimiento de molificación de las fibras de origen celulósico, a fin de facilitar su esterificación") antes de la acetilación.

Realizando una serie de estados de equilibrio químicos poco diferentes unos de otros, pero suficientemente alejados sin embargo para no tener elevaciones de temperaturas superiores a 5 o 6° C. y esto en tanto que las tasas de las radicales "acetilos" fijas no alcancen aun 25 %, el calor de reacción es perfectamente dividido y absorbido y además, la acetilación se desenvuelve lentamente, de una manera perfectamente progresiva y homogénea en toda la masa, sin que se corra el riesgo de tener partes adelantadas o en retraso.

Como reacción bimolecular, es perfectamente concebible en efecto que con una sucesión continua de baños diferentemente compuestos y suficientemente espaciados en el tiempo, se puede matemáticamente conducir a voluntad la acetilación pasando por una serie de valores determinados por las condiciones de experiencia, y disipar fácilmente la cantidad de calorías desprendidas por la esterificación, estando estas calorías en sí, limitadas por la composición de los diferentes baños acetilantes.

Cada estado de equilibrio del sistema esta regulado en perfecta correspondencia con cada baño por la ley de GULBERG o de Waage.

Como catalizador, se emplea según la invención el ácido sulfúrico, bien



solo, bien asociado a agentes modificadores de la celulosa como los halogenos, o bien a agentes oxidantes como ha sido ya preconizado en la patente francesa num. 230.325 depositada el 28 de diciembre de 1926 por: "Un procedimiento de fabricacion de esteres de celulosa".

En la composicion de los diferentes baños, se aumenta progresivamente la cantidad de acido sulfuricousado, y esto al principio de la esterificacion por que se ha reconocido por el solicitante que el hecho de esterificar progresivamente la celulosa, la permite soportar progresivamente una cantidad mayor de catalizador. Se opera en principio con cantidades de acido sulfurico completamente minimas asociadas a los halogenos. Se ha reconocido que esta asociacion debia ser hecha de preferencia en las primeras esterificaciones, antes de que la cantidad en acetilo no sobre-pase la cantidad aproximada de 10 %. El hecho de emplear los halogenos en asociacion directa permite una disminucion grande en el emplec del acido sulfurico, el cual, como es sabido, provoca la formacion de hidratos de celulosa, cuya estabilidad es muy mediocre y que hace dificil la conservacion de los acetatos.

Si la accion de los halogenos como catalizador es conocida, no ha sido nunca utilizada de esta manera en mezcla con el acido sulfurico en la primera fase de la operacion. La manera de emplear el cloro, tal como ha sido descrita, por ejemplo, en la patente francesa num. 505.608 del 5 de octubre de 1919, pone al operador en la obligacion de conducir la masa artificialmente en reaccion a temperaturas elevadas alcanzando 75 a 80° lo que puede tener inconvenientes graves; por el contrario la asociacion de los catalizadores permite trabajar con el calor de reaccion a xtemperaturas de 10 a 25° C.

En el procedimiento objeto de la invencion, el juego de temperaturas es netamente delimitado, por que las experiencias del solicitante han demostrado que la velocidad de reaccion de las radicales acetilos sobre el complejo celulosico ya parcialmente acetilado no debia aumentarse mas que muy parcialmente, digo progresivamente, so pena de obtener productos poseyendo



propiedades completamente diferentes. Toda una serie de experiencias han demostrado al solicitante que dos celulosas parcialmente acetiladas presentaran una diferencia notable de velocidad y de intensidad de acetilacion en sus periodos sucesivos de esterificacion, si inicialmente no estan en las mismas condiciones de riqueza de agrupamientos acetilos y si no estan a la misma temperatura. Esta observacion es exacta, aun en el caso en que esta acetilacion parcial inicial se ha hecho en el mismo baño a igual temperatura.

En el procedimiento segun la invencion, en el curso de la preparacion de los acetatos de celulosa, cuya tasa de acetilo esta comprendida entre 0 y 11.75 % (monoacetato en C 12), la temperatura de reaccion es limitada entre 18° y 26° C.

En la preparacion de los di- tri- y hasta tetra-acetato de celulosa, la temperatura se mantiene de preferencia entre los 20° y los 35°.

Por ultimo para alcanzar finalmente los penta y exa- acetatos de celulosa sin estar obligados a emplear un exceso demasiado grande de anhídrido acetico, se puede, sin ningun inconveniente, dejar subir la temperatura hasta 55-65°C. Esta elevacion de temperatura no presenta en este momento ningun peligro para el complejo celulosico, el cual esta ya en un estado de acetilacion avanzado y uniforme que le protege contra la accion brutal de los catalizadores.

Estos diferentes resultados no pueden obtenerse mas que por una serie de adiciones, por cantidades por decirlo asi elementales, la composicion de cuyas adiciones, cantidad de cada una de ellas, asi como su numero, estan calculadas como se ha indicado mas arriba y como se explican a continuacion en la presente Memoria. Nada semejante existe en la literatura. La patente inglesa num. 190.732 del 20 de junio de 1921 no comprende mas que dos fases unicas de acetilacion. El procedimiento del solicitante, por el contrario comprende un minimo de cuatro fases, tal como se demostrara en los ejemplos que sigue- pero en la practica, su numero puede ser mucho mayor. Ademas, mientras que la primera fase del procedimiento descrito en la patente inglesa nur. 190.732 se verifica sin agente condensador y a temperaturas que pueden alcanzar 90 y 100° las primeras fases del presente procedimiento se efectuan en presencia a la vez



del ácido sulfurico y de un catalizador tal como un halogeno, cloro, bromo o iodo. La temperatura esta comprendida entre 18 y 26° C.

El procedimiento objeto de la presente invencion difiere igualmente del procedimiento ya citado el principio, patente francesa num. 473.399 del 12 de junio de 1914, a causa de que este procedimiento tampoco comprende mas que dos fases distintas. Además el agente de condensacion no se agrega mas que en la primera fase solamente, componiendose unicamente de ácido sulfurico, o de sulfato de metileno, como en la patente francesa num. 478.436 del 4 de agosto de 1914, con el fin de provocar ante todo la hidrólisis de la celulosa como especifica el resumen. El baño que viene a continuacion esta unicamente compuesto de anhídrido acetico, mientras que en el procedimiento aqui descrito cada uno de los baños es completo, es decir que contiene anhídrido acetico, catalizador y una cantidad mas o menos grande de ácido acetico, escogido como diluyente, el cual es preferible al benzol o al tetracloruro de carbono que conducen a acetilcelulosas de estructura morfologica idientica al algodón.

A titulo de ejemplos indicativos pero no limitativos del procedimiento conforme a la presente invencion, se daran a continuacion dos descripciones de la forma operatoria imaginada por el solicitante; estos ejemplos estan ilustrados por los graficos de las temperaturas registradas en el curso de cada una de las diferentes fases (ver la figura 1 y la fig. 2 del adjunto dibujo)

Sobre estas figuras, se han dispuesto en abcisas las horas de adiccion y en ordenadas las temperaturas.

De esta manera sera posible darse cuenta de la manera en que las diversas acetilaciones sucesivas han sido conducidas y se vera como las cantidades de calor desprendidas en el curso de la reaccion son equilibradas a fin de concurrir al resultado final, el cual es un acetato de celulosa poseyendo el maximo de homogeneidad optica, mecanica y plastica.

Las proporciones relativas de los diferentes reactivos estan resumidas en los graficos de las figuras 3 y 4 respectivamente para el ejemplo I y para



el ejemplo II.) Estos graficos muestran los valores relativos de anhídrido, de ácido acético y de ácido sulfúrico que componen cada baño en las horas de adición.

En abscisas se han señalado las horas que corresponden al grafico del aparato registrador y en odernadas los litros de ácido o de anhídrido y los centilitros de ácido sulfúrico.

EJEMPLO I.- 70 kgs de algodón seco y hervido se tratan segun el procedimiento de ablandamiento primitivo al cual se ha hecho referencia al principio; este procedimiento consiste en vaporizar a traves de toda la masa 70 kgs. de ácido acético a 99 %, suministrados por una caldera auxiliar. Se deja la temperatura volver a 16,5° C. y en este momento, es decir a la hora 0,15 del grafico num. 1 del aparato registrador, se divide el baño a siguiente, sobre el algodón mantenido en estado de agitación en un aparato amasador del tipo Werner, del tipo Grignard, o mejor en un aparato del tipo descrito en la patente francesa num. 230.323 depositada el 28 de diciembre de 1920 por el solicitante por: "Perfeccionamientos en los aparatos que permiten acetilar la celulosa". Dicho baño a esta compuesto como sigue:

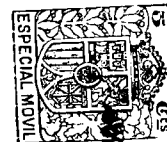
a) Acido acético glacial	65 litros.
Anhídrido acético a 93 %	17 id
Bromo	0,020
Acido sulfúrico a 95.5 %	0,070

Se produce inmediatamente una primera acetilación caracterizada por un aumento progresivo de la temperatura a 21° C. y esto a pesar de la refrigeración exterior.

Después del equilibrio, se comprueba que esta reacción esta limitada a la proporción de un acetato conteniendo 0,95 % de acetilo.

A las 10,40 horas se agrega el segundo baño acetilante compuesto de:

b) Acido acético cristalizabile	64 litros
Anhídrido acético a 93 %	18 litros
Bromo	0,018
Acido sulfúrico a 95.5 %	0,090



Esta nueva acetilación está caracterizada por un nuevo ascenso de la temperatura, y por la producción de un acetato más acetilado que el anterior, poseyendo 1,47 % de acetilo una vez establecido el equilibrio.

A las 12 horas se divide de nuevo el baño siguiente, el cual no contiene ya halógeno y compuesto de

c) Acido acético cristalizable	57 litros
Anhidrido sulfúrico a 93 %	4 id
Acido sulfúrico a 95.5 %	0,400

La temperatura sube de nuevo, pero sin alcanzar más de 33°. Después de un nuevo equilibrio regulado por las masas en presencia, la cantidad de acetilo se fija en 7 %, al mismo tiempo que comienza a comprobar un cambio uniforme de las propiedades ópticas de la fibra a la luz polarizada.

A las 13,30 horas se divide por la cuarta vez el baño siguiente, compuesto esta vez de una cantidad más elevada de ácido sulfúrico

d) Acido acético glacial	55 litros
Anhidrido acético a 93 %	6 id
Acido sulfúrico a 95.5 %	0,600

La elevación de temperatura que se produce a continuación es mucho menos sensible, a pesar del aumento del catalizador, lo que muestra bien el efecto de protección ejercido sobre la fibra, por las acetilaciones precedentes. Después del equilibrio, a la temperatura de 19° a 21°, se encuentra que la nueva reacción está limitada a la producción de un acetato conteniendo de 11.5 a 16 % de acetilo, es decir cerca del monoacetato en C 12.

A las 18,30 se divide un quinto baño compuesto de:

e) Acido acético glacial	7 litros
Anhidrido acético a 93 %	143 id
Acido sulfúrico a 95.5 %	0,050

En este momento se efectúa de preferencia la reacción en dos tiempos: En principio se deja que la temperatura ascienda por sí misma durante 25 a 40 minutos, sin refrigeración exterior, lo que conduce la masa en reacción a 25° - 28°C. temperatura que limita la reacción a la producción de un acetato de celulosa, conteniendo 25 a 28 % de acetilo. Este acetato



es hinchado considerable y uniformemente en sus reactivos y pronto a entrar en solución.

A las 19 horas se termina la reacción por calentamiento exterior de manera que se alcancen 60 a 65° (exactamente 62 sobre el gráfico, fig. 1).

Se obtiene a las 20 horas un colodion acetico maravillosamente limpio y refringente, dando despues de escojer una muestra por precipitacion en el agua, lavado y secado, 45,3% de acetilo, lo que corresponde con escasa diferencia a la exacelulosa en C 12.

Este "sol" acetico, puede ser precipitado en agua despues de filtracion o sin filtracion. Puede ser tratado en el sitio o en otro aparato apropiado para los metodos de saponificacion conocidos, tales como los descritos en la patente americana num. 838.850 del 23 de noviembre de 1904, o mejor por el procedimiento que ha sido preconizado por el mismo solicitante, en su patente francesa num. 230.321 del 28 de diciembre de 1926 por: "Un procedimiento de fabricacion de esterés de celulosa".

EJEMPLO num. II+ 70 kgs. de algodón blanco, seco, blanqueado y previamente sometido a la acción de una pequeña cantidad de cloro libre, despues a una vaporizacion por 14 kgs. de ácido acetico a 99,4 % escapandose de una pequeña caldera auxiliar, según el procedimiento que ha sido descrito en la solicitud de patente francesa depositada el 29 de diciembre de 1927 por: "Un procedimiento de modificación o ablandamiento de las fibras de origen celulosico, para facilitar su esterificacion" son tratadas aun por un primer baño poseyendo la composición siguiente:

- a) Acido acetico glacial 56 litros
- Bromo (disuelto y no combirado) 0,056 Gms.

este baño tiene por objeto reforzar aun el ablandamiento cuticular y protoplasmico de la célula.

A la hora 9 del gráfico, figura 2, se introduce por un sistema divisor apropiado y mientras que se agita el algodón mecanicamente, el baño siguiente:

- b) Acido acetico glacial 65 litros



Anhidrido acetico a 93 %	18 litros
Bromo	0,018
Acido sulfurico a 95,5 %	0,070

Como en el ejemplo 1, esta acetilacion esta caracterizada por un ascenso de la temperatura que pasa de 16 a 21° C. y por un acetato conteniendo despues del equilibrio quimico 1,02% de acetilo.

A la hora 10 se introduce el segundo baño de acetilacion, compuesto de

c) Acido acetico glacial	67 litros
Anhidrido acetico a 93%	18 id
Cloro disuelto en el acido	0,050
Acido sulfurico a 99 %	0,095

Este baño provoca una nueva acetilacion parcial, caracterizada despues del equilibrio, por una tasa de acetilo de 2.77 %.

A la hora 11,30, se introduce el tercer baño compuesto de:

d) Acido acetico glacial	58 litros
Anhidrido acetico a 93 %	5 litros
Acido sulfurico a 95 %	0,400

Este baño provoca una nueva acetilacion mas caracterizada, como elevacion de temperatura, la cual pasa de 19° a 22°5 en un cuarto de hora.

La tasa de acetilo, despues del equilibrio, se fija en 8.83%.

A la hora 12.30 se divide de nuevo el cuarto baño de acetilacion siguiente:

e) Acido acetico glacial	54 litros
Anhidrido acetico a 93 %	8 litros
Acido sulfurico a 95%	0,650

Como precedentemente, a pesar del aumento del catalizador, la reaccion es mucho menos energetica, pasando la temperatura solamente de 19° a 20° C. Despues del equilibrio, el nuevo acetato esta caracterizado a las 15h. 30 por una tasa de acetilo de 19.3%. Presenta a la luz polarizada alternaciones sombreadas como puntos de extriccion en preparacion.

Se concibe facilmente que se puede continuar asi dividiendo o fragmentar-



do la acetilacion; sin embargo el interes que habia en fragmentar los principios de la operacion disminuye a causa de que el acetato de celulosa se encuentra ahora a punto de pasar rapidamente en solucion por una acetilacion un poco mas forzada. Lo esencial es haber obtenido la homogeneidad de los primeros acetatos para asegurar la homogeneidad de los ultimos.

A la hora 16 se agrega a la masa el quinto baño de acetilacion, siguiente:

f) Acido acetico cristalizabile	1 litro
Anhidrido acetico a 93 %	14 id
Acido sulfurico a 95 %	0,005

Se deja subir la temperatura por si misma a 30 grados lo que exige aproximadamente unos 30 minutos, suprimiendo todo enfriamiento externo.

Esta quinta acetilacion esta caracterizada por la formacion de un pure de fibras espesas dando 30.26% de indice de acetilo.

A las 16 horas 30, se hace colar el sexto y ultimo baño siguiente:

g) Acido acetico glacial	5 litros
Anhidrido acetico a 95 %	126 litros
Acido sulfurico a 95 %	0-050

y se recalienta el aparato de manera que se alcancen 60 a 65° (64° sobre el grafico num.2) A las 17.h.30 se obtiene un jarabe acetico espeso que se trata como se ha indicado en el ejemplo precedente.

N O T A

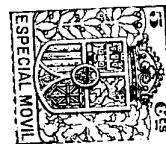
\*\*\*\*\*

La presente invencion comprende las siguientes reivindicaciones:

1.- Un procedimiento de esterificacion de la celulosa, o de sus productos de transformacion, caracterizado por el hecho:

a) de que la masa celulosa es sometida a una serie de acetilaciones parciales sucesivas, no entrando en juego una nueva acetilacion hasta que la precedente no esta terminada.

b) de que las temperaturas estan reguladas entre limites escogidos



por el operador en relacion con la tasa de acetilo de la acetilacion en vista.

c) de que cada una de estas esterificaciones se verifica a una temperatura apropiada dependiente de la naturaleza y del baño y del estado de avance de la operacion.

Esta forma operatoria tiene por objeto principal obtener acetilcelulosas perfectamente homogeneas, bajo el punto de vista de sus propiedades plasticas, mecanicas y opticas.

2.- Un procedimiento de esterificacion homogenea segun 1, caracterizado ademas por el empleo de un catalizador mixto, catalizador constituido por el acido sulfurico asociado bien con elementos halogenos, o bien con agentes de oxidacion tales como los descritos en la patente francesa num. 320.325 depositada el 28 de diciembre de 1926 por el mismo solicitante por: "Un procedimiento de fabricacion de esteres de la celulosa", El catalizador mixto es empleado de preferencia para las primeras esterificaciones parciales.

3.- Un procedimiento de esterificacion segun 1 y 2, caracterizado por el hecho de que la celulosa es sometida antes de la acetilacion al tratamiento de ablandamiento descrito en la patente francesa depositada el 29 de diciembre de 1927 por el mismo solicitante por: "Un procedimiento de ablandamiento de las fibras de origen celulosico, a fin de facilitar su esterificacion".

4.- Un procedimiento de esterificacion homogenea de la celulosa segun 1-2 y 3, caracterizado por el hecho de que se evitan elevaciones de temperatura superiores a 6°C, en tanto que el grado de acetilacion del algod6n no alcanza aun la tasa de acetilo correspondiente al monoacetato de celulosa en C 12.

5.- Un procedimiento de esterificacion homogenea de la celulosa, segun 1-2 y 3 y 4 caracterizado por el hecho de que la celulosa es de preferencia sometida a los tratamientos descritos en los ejemplos 1 y 2 citados en la presente descripcion.

6.- Un procedimiento de esterificacion homogenea de la celulosa, segun 1



2, 3, 4, y 5, caracterizado por el hecho de que la solución acética obtenida después de la acetilación completa, es tratada según el procedimiento descrito en la patente francesa núm. 250.321 depositada el 28 de diciembre de 1920 por el mismo solicitante por: "Un procedimiento de fabricación de ésteres de celulosa"

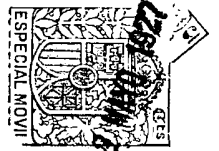
7.- En resumen se reivindica como de exclusiva invención y como objeto sobre el que ha de recaer la patente que se solicita por veinte años en España: PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN LA ESTERIFICACION DE LA CELULOSA.

Todo conforme queda descrito en la presente Memoria que consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara y dibujos adjuntos

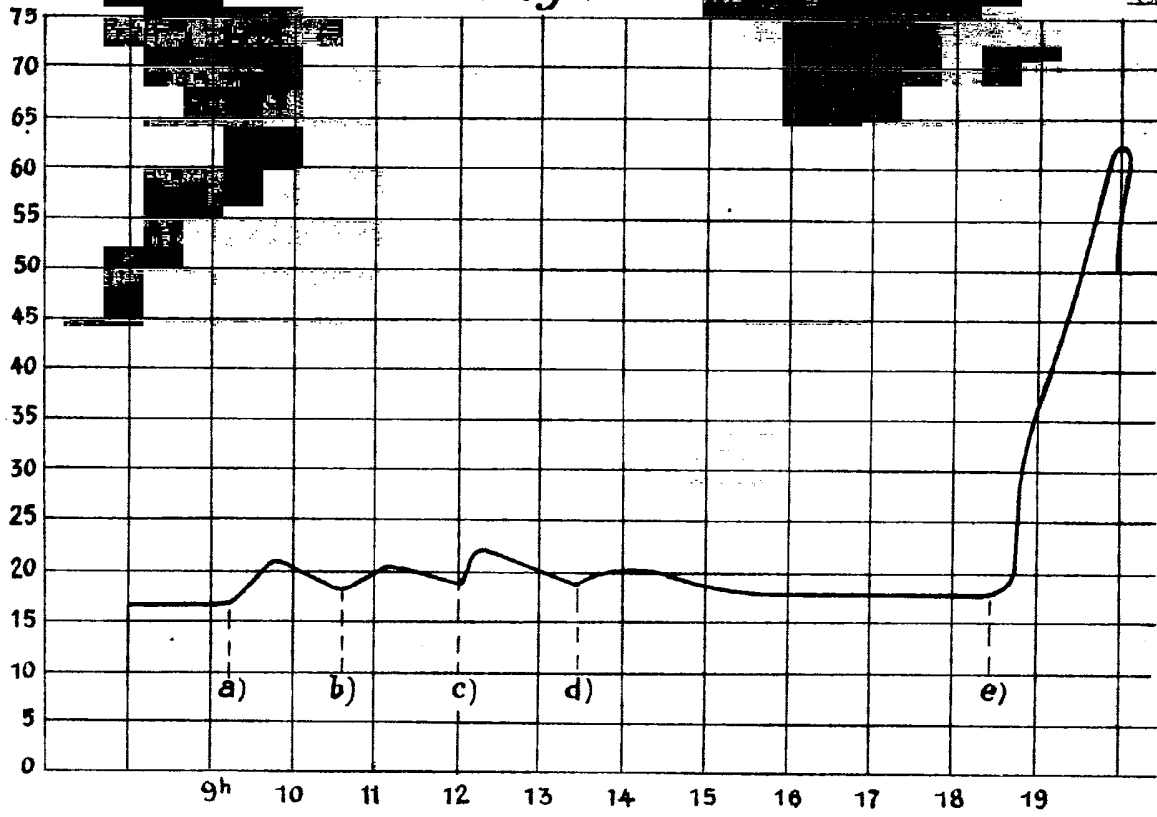
Madrid 21 de mayo de 1920

*Aguilón Unzueta*

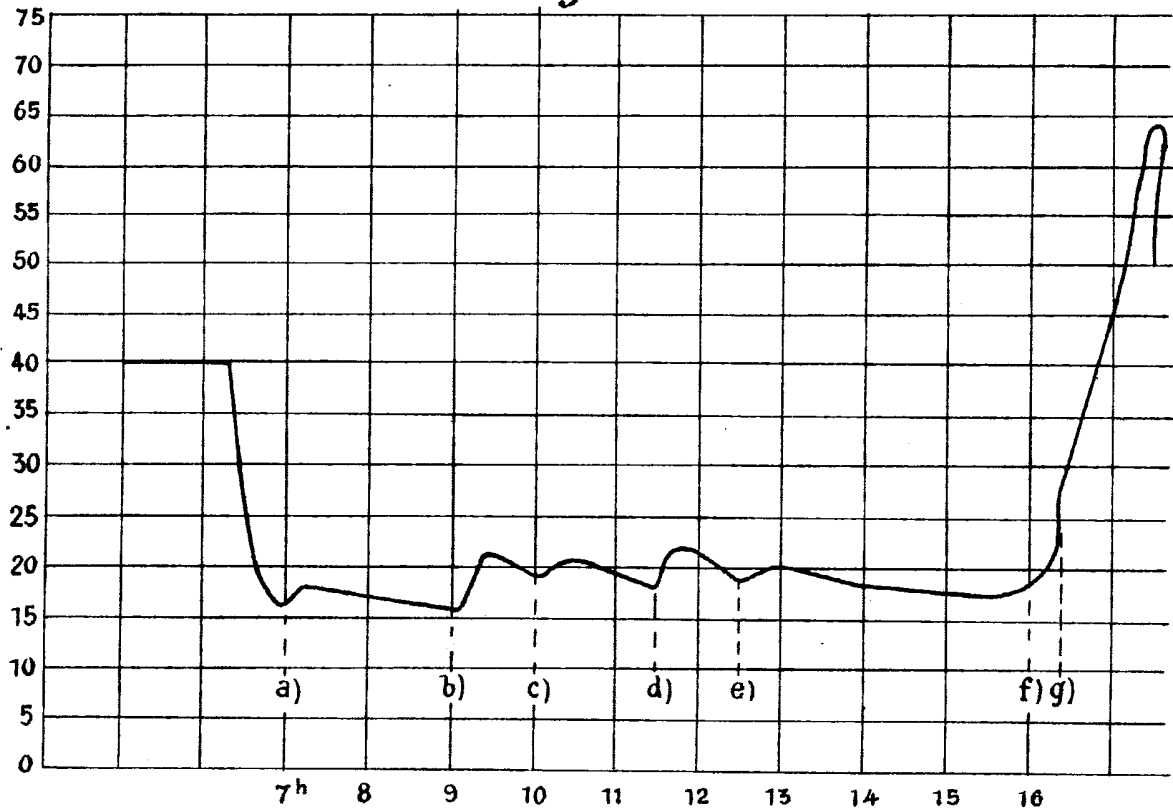
*Miguel Unzueta*



*Fig. 1*



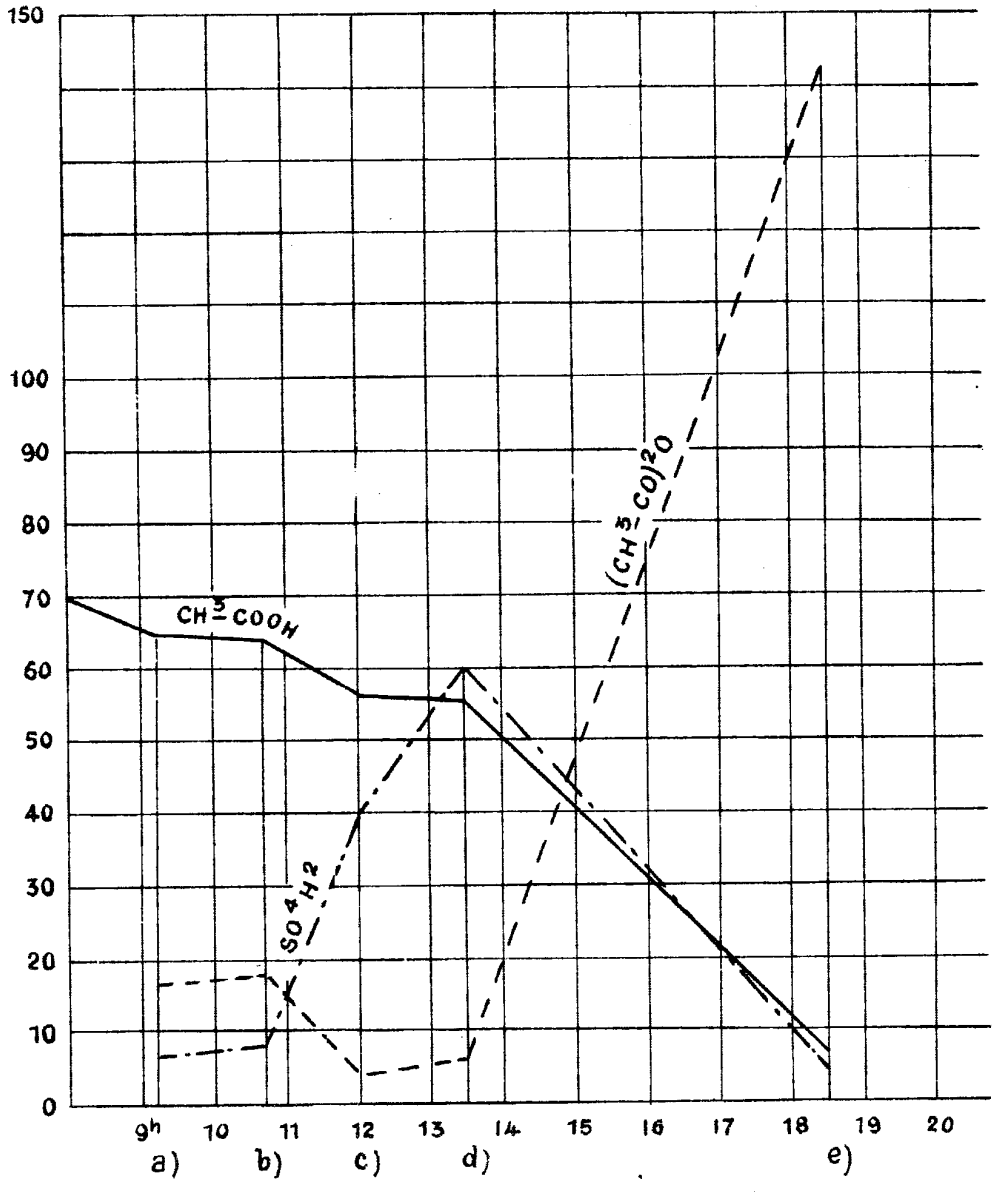
*Fig. 2*



*Miguel Miquel*



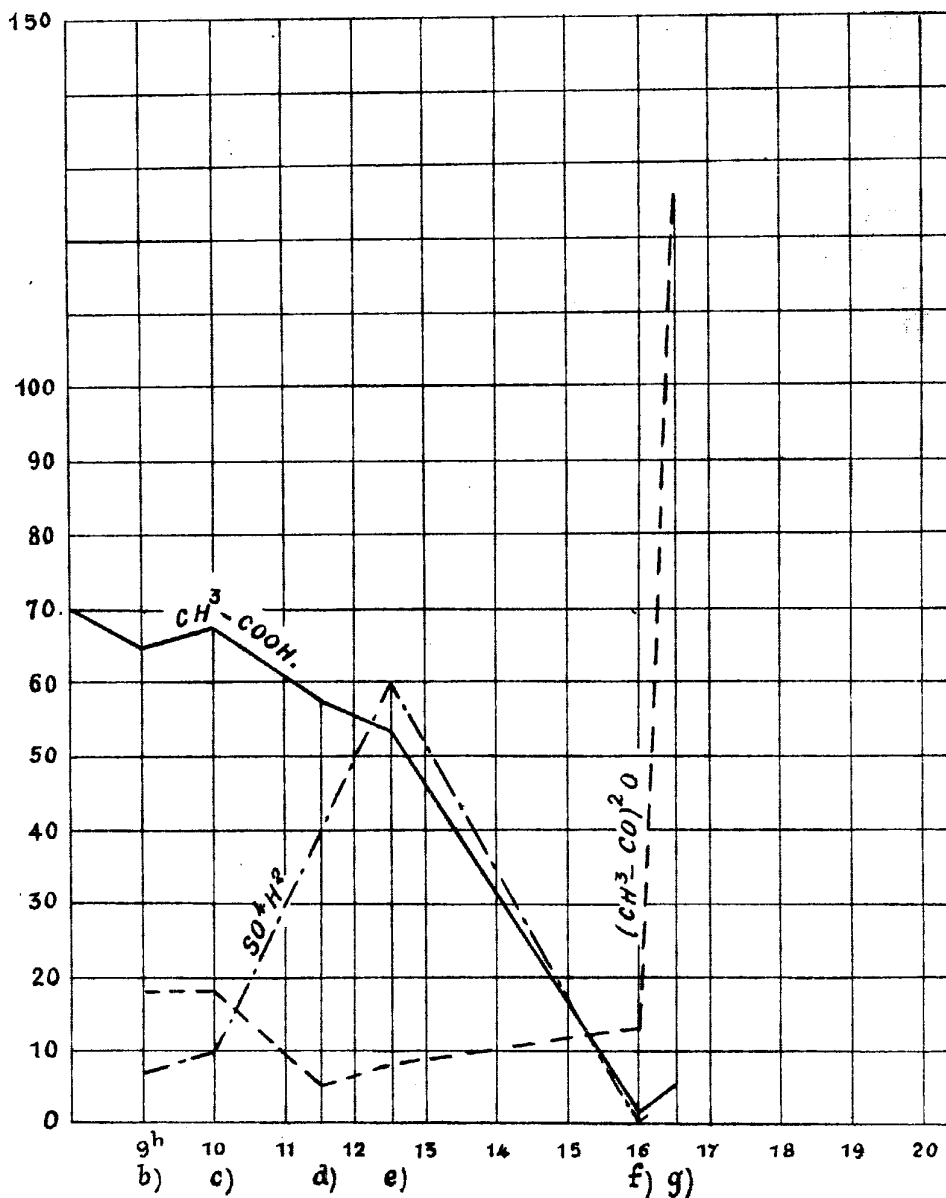
Fig. 3.



Miguel Ángel



Fig. 4



Miguel Ángel