

B.A. 23339/28

Patente Española

MEMORIA

descriptiva sobre *Perfeccionamientos en la fabricación y tratamiento de los esteres de celulosa.*

110001

POR

Henry Dreyfus

DE

Londres,

Inglaterra.



- 1 -

El presente invento se relaciona con un procedimiento nuevo o perfeccionado para la fabricación de acetatos de celulosa u otros ésteres de celulosa, y en particular los ésteres de celulosa, partiendo de ácidos grasos, como por ejemplo el ácido propiónico o el butírico y sus similares, y se relaciona, asimismo, con un procedimiento perfeccionado según el cual los acetatos de celulosa primarios u otros ésteres de celulosa pueden ser tratados en suspensión con el fin de alterar sus solubilidades, conociéndose generalmente dicho tratamiento por el de sazonado o madurado o tratamiento secundario.

Muchas son las ideas que han sido propuestas por otros autores tiempo atrás, para la acetilación u otra forma de esterificación de la celulosa en suspensión en disolventes orgánicos que no son disolventes de los ésteres de celulosa producidos, como por ejemplo, el benzol, el tolueno o sus análogos. Son varias ya las tentativas infructuosas que se han hecho para el tratamiento de los productos de esterificación primaria así obtenidos, con objeto de variar sus solubilidades. Hay quien ha apuntado la idea de continuar la maduración o sazonomiento en la suspensión de esterificación, pero he tenido ocasión de comprobar que es imposible mediante maduración en dichos disolventes tales como el benzol y el tolueno, obtener productos similares a los que se obtienen mediante esterificación y sazonado en solución. Esto ocurre sobre todo en aquellos casos en que se emplea ácido sulfúrico o sus derivados como catalizadores. Además, el disolvente es retirado de las suspensiones de esterificación primaria, suspendiéndose los productos primarios en ácidos acuosos, con el fin de sazonarlos o de cambiar sus solubilidades. Por ejemplo, han sido puestos en suspensión en ácido nítrico acuoso al 10% o ácido clorhídrico acuoso al 10%. Si bien es cierto que en dichos procedimientos se experimenta algún cambio de solubilidad, los productos secundarios



obtenidos, tanto desde el punto de vista de sus características de solubilidad cualitativa y cuantitativa, son muy diferentes de los productos secundarios obtenidos mediante maduración en solución, y son inservibles para aquellos fines o usos en que se aplican los ésteres madurados en solución. También se ha tropezado con dificultades cuando se ha empleado ácido sulfúrico o sus derivados como catalizadores en la esterificación. Al parecer es prácticamente imposible el eliminar de dichos catalizadores el ácido sulfúrico o sus derivados mediante maduración en suspensión acuosa o en benzol y por consiguiente los productos secundarios obtenidos no resultan de utilidad práctica, desde el punto de vista comercial.

En una serie de estudios e investigaciones que el recurrente viene haciendo relacionados con la maduración de ésteres de celulosa en suspensión, he logrado averiguar que la razón principal de que sea imposible, o por lo menos sumamente difícil, obtener esterres de celulosa secundarios en suspensión, que tengan un valor industrial es la de que el agua u otro agente de actuación análoga necesario para la realización del sazonamiento o ulterior tratamiento no llega a mezclarse con el benzol, tolueno o disolvente análogo y al parecer, también es imposible mezclar dicho agua o agente en la suspensión de éster de celulosa suficientemente bien para que el proceso de maduración se lleve a cabo con resultado satisfactorio. El agua es prácticamente insoluble en el benzol o en el tolueno, y la cantidad que normalmente absorben dichos disolventes no es bastante para proveer el agua u otro agente de actuación análoga necesario para la maduración o sazonado de los ésteres primarios. Además, si se añade ácido acético a la suspensión de benzol o su equivalente del producto de esterificación primario, con el fin de hacer que el benzol absorba más agua, se ha comprobado que, antes de que la mezcla de benzol y ácido acético se halle en condiciones



de poder tomar el agua suficiente para poder llevar a cabo el proceso de maduración, el acetato de celulosa u otro éster de celulosa, se hace soluble en la mezcla y vuelve a imposibilitar el madurado en suspensión.

También he podido observar que ocurre lo propio cuando se emplea agua u otros agentes repelentes similares al benzol, como por ejemplo el tolueno y el tetracloruro de carbono. He observado que es esencial para conseguir un sazónamiento o maduración en suspensión que sea satisfactorio que el líquido suspendedor sea capaz de mezclar de una manera homogénea las determinadas cantidades de agua o de agente de actuación similar necesario para el madurado, variando estas cantidades de agua, o su equivalente, según el determinado grado de solubilidad que se desée. Por ejemplo, la cantidad de agua que se requiera podrá ser de 5-100% calculada sobre el peso de la celulosa de origen, o bien más o hasta menos variando la fase de maduración alcanzada y la serie de fases de solubilidad por las cuales se pasa con arreglo a la cantidad de agua empleada. He observado igualmente que todas estas dificultades quedan descartadas y puede lograrse una maduración satisfactoria en suspensión si se emplea como líquido suspensor éter u otro diluyente anti-disolvente en el cual el agua u otro agente de actuación análoga sea soluble o con el cual pueda ser miscible en una medida o grado apreciable. El método que responde más satisfactoriamente para la realización de la operación es el de acetilar o esterificar en otra cualquier forma celulosa en suspensión en éter u otro diluyente anti-disolvente, y utilizar la suspensión del producto primario que se obtenga directamente para el proceso de maduración, debiendo destruirse por medio de agua u otro agente de actuación análoga el anhídrido acético u otro agente esterificador.

Es un hecho sorprendente que aun cuando el éter seco no es de por sí capaz de absorber cantidades muy considerables de agua, no obstante, si el éter es empleado



como diluyente de suspensión en la esterificación de la celulosa, entonces la suspensión obtenida parece ser capaz de recoger cantidades muy importantes de agua sin que ésta última señale tendencia a separarse cual siempre ocurre cuando se emplea benzol u otro líquido análogo impermeable al agua como diluyente suspendedor. Es, no obstante, posible llevar a cabo el proceso de maduración en suspensión en una mezcla compuesta de benzol, tolueno u otro líquido que repela el agua y éter u otro líquido anti-disolvente en el cual el agua sea soluble en una medida notable, debiendo graduarse las proporciones de la mezcla, de tal forma que la cantidad de agua necesaria para el madurado pueda añadirse o integrarse de una manera homogénea. Esto es lo que constituye otra característica muy importante del presente invento.

Se ha visto por experiencia que si se lleva a cabo el tratamiento de maduración en suspensión en éter, hay posibilidad de hacer que el acetato de celulosa primario u otro éster de celulosa pase por fases de solubilidad muy parecidas, por no decir idénticas a las que se pasan cuando el tratamiento de maduración es llevado a cabo en solución.

Además, el procedimiento del presente invento ofrece otras muchas ventajas, entre las cuales se destaca la posibilidad de conservar la estructura primitiva de la fibra celulósica, durante el curso entero del tratamiento de esterificación y maduración. Asimismo el presente procedimiento ofrece ventajas especiales cuando se emplea el ácido sulfúrico o sus derivados, como catalizadores en la esterificación, puesto que entonces se logra eliminar/^{casi} por completo el SO_3 combinado en un periodo relativamente corto, cosa que según hemos indicado antes o bien era imposible con los métodos conocidos de maduración en suspensión o bien resultaba tan difícil que influía hasta tal punto en la calidad de los productos, que resultaban estos inservibles.

Según hemos dicho antes también la acetilación u otra esterificación se deberá llevar a cabo preferentemente



en el líquido de suspensión que haya de ser utilizado para el tratamiento de maduración. No obstante, el invento no se limita a este procedimiento continuo por cuanto que los acetatos de celulosa primarios u otros ésteres de celulosa pueden ser obtenidos por medio de cualquier procedimiento deseado. Por ejemplo, pueden ser obtenidos en solución mediante cualquier procedimiento conveniente utilizando, por ejemplo, ácido acético u otro disolvente para el éster de celulosa producido como medio de esterificación, precipitándose luego el producto primario y dejándole en suspensión en el éter u otro líquido un tanto hidrotrópico. Asimismo, con el fin de conservar la estructura fibrosa primitiva de la materia celulósica, la esterificación podrá ser llevada a cabo en suspensión en bencol tolueno u otro diluyente no disolvente, y entonces el diluyente podrá ser reemplazado en su totalidad o en parte, por éter u otro diluyente que tenga cierto poder disolvente para el agua u otro agente de sazonomiento que obre de manera análoga.

Como materiales de punto de partida para la acetilación u otra esterificación, se podrá emplear algodón u otras celulosas, o bien productos de conversión parecidos u otras materias celulósicas. Así, por ejemplo, se podrán emplear pulpas de madera o de bambú, esparto u otras materias celulósicas que contengan substancias de encostradura y de las cuales hayan sido eliminados en su mayor parte el lignino, el pentosan y componentes análogos, como por ejemplo en la pulpa de sulfito, en la pulpa de sosa o la pulpa de sulfato, si bien sometiendo dichas materias preferentemente, antes de la esterificación, a un tratamiento de purificación cual el que se describe en la memoria que acompaña a la patente Inglesa nº 249.173; por ejemplo, el tratamiento de purificación alcalino podrá ser efectuado con álcali cáustico de baja concentración, como un 3% o menos acompañado de calentamiento o ebullición, o con álcali cáustico de elevada concentración, como de 5 a 10% o más,



en frío o con escaso calentamiento.

Las fibras naturales , hilos, telas o sus similares por ejemplo, de algodón u otras materias celulósicas naturales, o de viscosa u otras fibras artificiales celulósicas regeneradas, podrán ser acetilados o esterificados, o tratados adicionalmente con arreglo al procedimiento del presente invento. En el tratamiento de dichos productos, la maduración no está indicada principalmente con el objeto de alterar las características de solubilidad del acetato de celulosa u otros ésteres de celulosa obtenidos sino con el fin de eliminar ácidos o sustancias acídicas o catalíticas que hayan sido empleadas en la esterificación y se hallaren presentes en los referidos productos,

Se ha observado que se obtienen resultados inmejorables, sobre todo cuando se trata de efectuar la esterificación así como la maduración o sazonado en suspensión, sometiendo las materias celulósicas antes de esterificarlas a un tratamiento previo con el fin de aumentar su reactividad. En efecto pueden ser tratadas previamente con grandes o pequeñas cantidades de ácidos orgánicos, ora en forma concentrada o en forma diluida, por ejemplo, con ácido fórmico o ácido acético, según se describe, por ejemplo, en la memoria de mi patente francesa nº 565.654, o como se describe en la patente española nº 99.705 de 30 de Septiembre de 1926, pudiéndose emplear vapores o vahos de dichos ácidos solos o mezclados con aire u otro gas inerte para el tratamiento previo.

En caso de conveniencia o necesidad se podrán añadir o mezclar con el ácido acético u otro ácido orgánico del tratamiento previo, ácido sulfúrico u otras sustancias catalíticas para la esterificación. En efecto, he tenido ocasión de comprobar que se obtienen excelentes resultados empleando una mezcla de ácido acético y ácido sulfúrico para el tratamiento previo antes de llevar a cabo la esterificación en suspensión en éter.

Otros tratamientos previos pueden ser empleados tambien.



Por ejemplo, se podrá humedecer la materia celulósica con agua que contenga una reducida cantidad de ácido sulfúrico. Con el fin de conseguir que el ácido sulfúrico se distribuya por igual en la materia celulósica, se deberá dejar que esta se remoje en ácido sulfúrico diluido, extrayéndose o prensándose la cantidad principal de líquido a fin de que solo quede el suficiente en la materia celulósica para humedecerla.

Otra forma de tratamiento preliminar que he visto ha dado muy buenos resultados para dar más reactividad a la materia celulósica es el que se describe en la patente inglesa nº 312.098. Con arreglo a este tratamiento preliminar la materia celulósica, es sometida a la acción de ácido clorhídrico u otro hidroháluro ácido o de cloruro u otro haluro, o bien de una mezcla de los ácidos o de los haluros o de los ácidos con el haluro. Este tratamiento previo con ácidos hidroháluros o con haluros, o ambas cosas está especialísimamente indicado cuando la esterificación haya de ser llevada a cabo con los catalizadores que se describen en las patentes inglesas Nos: 308.322, 308.323, 309.201, 311.790, 312.095 y 312.096.

Se podrán combinar dos cualesquiera o más de los tratamientos preliminares antedichos, llevándose a cabo dichos tratamientos simultánea o sucesivamente; así, por ejemplo, el tratamiento previo se podrá llevar a efecto con ácido acético u otro ácido orgánico en unión de ácido sulfúrico o de un ácido hidroháluro. Un tratamiento previo en que no se emplee un ácido orgánico u otro agente que sea un disolvente para el éster de celulosa a producir en la esterificación, será hasta cierto punto ventajoso cuando la esterificación haya de ser llevada a cabo en suspensión, en razón a que permite emplear cantidades menores del diluyente de suspensión no disolvente que de otra suerte serían precisas. Ahora bien, aun cuando fuese empleado un tratamiento previo con un ácido orgánico mezclado o no con otro reactivo preliminar, el ácido orgánico podrá



ser eliminado si se quiere, de la materia celulósica antes de la esterificación.

Asimismo, las materias celulósicas podrán ser sometidas a tratamiento con el agente apropiado mezclado con el medio a emplear en la esterificación subsiguiente. Por ejemplo, el ácido glacial o el ácido acético diluido y en cantidad cualquiera conveniente podrán ser mezclados con éter y empleados como agente o sustancia para el tratamiento previo. Entonces se podrá utilizar bien sea la totalidad o parte del medio de esterificación y la celulosa así tratada previamente en unión del agente de tratamiento previo que después es mezclado con el catalizador y el agente de esterificación, (por ejemplo, anhídrido acético) con o sin ulteriores cantidades de éter.

El procedimiento combinado del tratamiento previo de materias celulósicas con ácidos orgánicos, combinado o no con ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, haluros u otros catalizadores, seguido de acetilación u otra esterificación en suspensión en éter u otro cualquier líquido de suspensión de los antedichos, constituye una característica importante del invento.

Según hemos consignado antes la esterificación podrá ser llevada a efecto, si se quiere en solución, pero es realizada preferentemente en suspensión y muy especialmente en suspensión en un líquido que habrá de ser empleado, con arreglo al procedimiento del presente invento, como líquido de suspensión en el subsiguiente tratamiento de maduración o curado. Una esterificación en suspensión se podrá efectuar en presencia o en ausencia de cantidades pequeñas o relativamente grandes de un disolvente, (por ejemplo ácido acético) o de disolventes para el éster producido. Empleando semejante disolvente serán necesarias mayores cantidades de diluyente no disolvente con el fin de evitar la solución del éster de celulosa producido. Para la esterificación se podrán emplear unos catalizadores cualesquiera deseados como por ejemplo el ácido sulfúrico,



o ácidos sulfúricos sustitutivos orgánicos, como por ejemplo, el benzol, el ácido sulfónico o los bisulfatos cual el bisulfato de sodio, y según hemos indicado antes el tratamiento de maduración con arreglo al presente invento, presenta ventajas especiales cuando se emplea ácido sulfúrico o derivados del mismo en la esterificación, por cuanto que permite una fácil eliminación del SO_3 combinado, si bien desde luego, se pueden emplear otros catalizadores apropiados. Según queda indicado antes, se podrán emplear los catalizadores haluros que se describen en las patentes inglesas 308.322, 308.323, 309.201, 311.790, 312.095 y 312.096.

Estos catalizadores podrán ser (a) haluro de cinc en combinación con un ácido hidrohaluro, por ejemplo, el cloruro de cinc y el ácido clorhídrico; (b) haluros y en particular cloruros de hierro, (especialmente el férrico) manganeso, cobalto, níquel o cobre en combinación con ácido clorhídrico u otro ácido hidrohaluro; (c) cloruro férrico u otra sal de un haluro sin ácido hidrohaluro; (d) cloruro estánico u otro haluro estánico, preferentemente en unión de ácido clorhídrico u otro ácido hidrohaluro, y (e) haluros de fósforo, antimonio o arsénico, y muy especialmente los pentacloruros de fósforo o de antimonio con o sin ácido hidrohaluro. Se podrán utilizar otros catalizadores como por ejemplo, el ácido fosfórico y el cloruro de sulfurilo.

La esterificación en suspensión en el éter ofrece ventajas especiales en razón a que permite regular con suma precisión la temperatura de la acetilización. Sabido es que las altas temperaturas en el proceso de esterificación acarrearán la degeneración de la molécula de celulosa. Empleando éter y llevando a cabo la esterificación a la presión atmosférica ordinaria, la temperatura de la esterificación está limitada por el punto de ebullición del éter y podrá en efecto ser llevada a cabo a su punto de ebullición empleando un condensador de reflujo. De análoga manera se podrán emplear otros líquidos de puntos de ebullición variados para la esterificación a fin de ejercer un reglaje



muy preciso de la temperatura, la cual variará por ejemplo, según la naturaleza y cantidad del catalizador empleado. Así, por ejemplo, el cloruro de cinc requiere temperaturas más elevadas que el ácido sulfúrico en circunstancias que sean en todo lo demás equivalentes.

El tratamiento de maduración o curado con arreglo al presente invento, podrá ser llevado a cabo en presencia de ácidos orgánicos o inorgánicos o sales ácidas o sales que tengan una reacción ácida, (por ejemplo, el cloruro férrico) o con aminas aromáticas, por ejemplo la anilina, o sales de las mismas a temperaturas ordinarias o elevadas. Preferentemente, los catalizadores empleados en la esterificación se deberán hallar también presentes en el proceso de maduración. Asimismo al igual que en la esterificación en presencia de éter o de un líquido análogo, el éter o su equivalente se prestarán a un reglaje preciso de la temperatura de maduración. Por ejemplo, al igual que en la esterificación, la maduración se podrá llevar a efecto al punto de ebullición del éter con un condensador por reflujo. El líquido de suspensión empleado en la maduración podrá ser evacuado del aparato y, o bien ser utilizado de nuevo en otra operación ulterior análoga, o, caso de ser un proceso continuo el que se aplique para la esterificación y maduración podrá ser utilizado para una esterificación posterior, añadiéndose cantidades suplementarias de anhídrido si el líquido ha de ser utilizado para la esterificación, y si es preciso también se añadirán cantidades suplementarias de catalizador y de éter o líquido equivalente con arreglo a la cantidad que de ellos se haya consumido; en substitución del éter y del ácido o además de éste, (que o bien hayan sido añadidos al principio en la esterificación o que hayan resultado de esta esterificación) dicho éter o ácido podrá ser sometido a un proceso destilatorio u otro proceso conveniente con el fin de recuperar los componentes. Como caso ejemplar de un método de recuperación una parte de la mezcla de éter y de ácido podrá ser separada en sus componentes, volviendo el éter al procedimiento y convirtiéndose



el ácido nuevamente en anhídrido, mientras que la parte restante es devuelta al ciclo del procedimiento para ser utilizada en una esterificación posterior o en una maduración, o ambas cosas.

El acetato de celulosa u otro éster de celulosa que quede en el aparato de maduración, podrá ser lavado con éter o cualquier otro líquido apropiado, a fin de extraer cualquier cantidad de ácido que todavía pudiera retener, y luego si se quiere podrá ser lavado con agua caliente u otro líquido, a fin de recuperar el éter o el líquido similar que se utilice, ya sea en la maduración o en una operación de lavado previa.

Los siguientes ejemplos, están encaminados a representar el invento, pero sin que le hagan en modo alguno limitativo.

EJEMPLO 1.

=====

Se toman 100 partes de hilazas de algodón remojándolas en una mezcla de 400 partes de ácido acético glacial y 5-12 partes de ácido sulfúrico, por espacio de 1 a 24 horas y de preferencia de 3 a 12 horas. Este conjunto se añade luego a una mezcla compuesta de 1000 partes de éter y 300 partes de anhídrido acético en un acetilador provisto de un condensador por reflujo y de un agitador apropiado. La temperatura es elevada a 30 o 35° dejándola permanecer a ese grado hasta que se saca una muestra que acuse haberse alcanzado el necesario grado de acetilación. Dicho se está que se podrán emplear temperaturas más bajas. Después se toman de 30 a 125 partes o más y de preferencia 50 a 100 partes de agua añadiéndolas a la suspensión de acetato de celulosa primaria prosiguiéndose el tratamiento de maduración a una temperatura de 30 a 35° C hasta que se consigue la solubilidad deseada. Al cabo de este tiempo se observará que el SO₂ combinado se habrá eliminado por completo en un periodo de 5 a 12 horas. El líquido de suspensión podrá



ser evacuado en la forma que queda explicada lavándose luego el acetato de celulosa secundario , primeramente con éter y después con agua caliente, lavándose por último en la forma de costumbre.

En vez de emplear una mezcla de ácido sulfúrico y de ácido acético en el tratamiento previo, la celulosa podrá ser tratada preliminarmente con una mezcla del ácido acético y del éter,añadiéndose seguidamente, el ácido sulfúrico y el anhídrido acético. De análoga manera podrá ser empleado cualquier otro método de tratamiento previo.

EJEMPLO 2.

=====

Se toman 100 partes de hilazas de algodón y se someten a tratamiento previo con ácido fórmico, por ejemplo, mediante tratamiento con 500 a 1000 partes o más de ácido fórmico concentrado al 85% próximamente, dejando que éste conjunto permanezca en reposo durante varias horas en frío, e hidro-extrayendo o pasando los vapores de ácido fórmico durante unas cuantas horas, a través de la celulosa contenida en un tambor apropiado. La celulosa previamente tratada, de la cual se haya extraído casi por completo el ácido fórmico, es luego introducida en un acetilador que contenga 800 partes de eter, 350 partes de anhídrido acético y de 5 a 12 partes de ácido sulfúrico yendo el acetilador equipado de un condensador por reflujo y de un agitador apropiado. La temperatura es elevada a unos 30 o 35° C y se deja permanecer a esta altura hasta que se pueda sacar una prueba o muestra que acuse haberse alcanzado el necesario grado de acetilación , después de lo cual, puede llevarse a efecto la maduración en la forma que se describe en el ejemplo 1.

EJEMPLO 3.

=====

Se toman 100 partes de celulosa y se remojan en 400 partes de ácido acético glacial por espacio de 3 a 12



horas . Este conjunto se añade luego a una mezcla compuesta de 1100 partes de éter, 350 partes de anhídrido acético y de 6 a 10 partes de ácido sulfúrico contenidas en un acetilador equipado de un condensador por reflujo y de un agitador apropiado. La acetilación y la maduración podrán ser luego llevadas a efecto en la forma que se explica en el ejemplo 1.

Aun cuando la descripción que queda hecha del invento es relacionada más especialmente con el empleo de éter como líquido de suspensión en la esterificación y en el tratamiento de maduración, claro está que se podrán utilizar otros líquidos a los cuales se añada agua u otro agente de actuación similar, a fin de destruir el agente esterificador y promover o activar la maduración, debiendo ser el agua soluble o miscible en dicho líquido. Asimismo, el invento además de comprender una maduración que es llevada a cabo en suspensión en todas sus partes es también extensivo al caso del empleo de un diluyente que, al principio del tratamiento de maduración, no sea un disolvente del éster de celulosa, pero en el que, como consecuencia del tratamiento de maduración o sazonado el éster de celulosa se vá haciendo cada vez más soluble. O en su defecto, se podrá ir haciendo más soluble en el líquido de suspensión, y luego progresivamente menos soluble, de suerte que durante el proceso de maduración el éster de celulosa se habrá disuelto primeramente y después se habrá precipitado de nuevo. La única norma a observar es la de que el agua u otro agente de actuación similar empleado en el tratamiento de maduración sea en una medida bastante notable, miscible o soluble en la suspensión del éster primario. Se podrán emplear mezclas de éter o líquidos análogos con benzol o sus equivalentes. Como ejemplos de otros líquidos convenientes o sustitutivos para el caso citaremos los siguientes: el acetato de metilo, el acetato de etilo y otros éteres o la acetona. Además, en vez de emplear agua para el tratamiento de maduración se podrán emplear otros agentes capaces de destruir el anhídrido acético u otro agente de esterificación, y de activar la



maduración, como lo son, por ejemplo, cuerpos hidróxidos tales como los alcoholes, los oxi-ácidos y sus análogos, como el alcohol etílico, la glicerina y el ácido láctico.

Además, en vez de emplear anhídridos para la esterificación, según queda explicado, se podrán emplear otros agentes de esterificación tales como cloruros ácidos.

N O T A .

Habiendo ya descrito ampliamente la naturaleza de mi invento así como la manera de llevarlo a la práctica, debo hacer constar que las disposiciones anteriormente descritas son susceptibles de ligeras modificaciones de detalle sin que se altere el principio fundamental del invento. También se hace constar que dicho invento se refiere a la patente inglesa de fecha 13 de Agosto de 1928, señalada con el nº 23.339, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios del Convenio Internacional de 1883, modificado por el Acuerdo de la Conferencia de Bruselas de Diciembre de 1900 y lo que constituye la esencia del invento y por lo que solicito patente de invención por veinte años en España es por: "Perfeccionamientos en la fabricación y tratamiento de los ésteres de celulosa"; caracterizándose por lo siguiente:

1º.= Por el hecho de que el proceso de maduración u otro tratamiento ulterior es llevado a cabo en suspensión en un líquido en el que el agente de maduración es soluble, o con el cual es susceptible de mezclarse en un grado notable o lo suficiente para poder efectuar la maduración.

2º.= Un procedimiento para la maduración o ulterior tratamiento de los ésteres de celulosa caracterizado por el hecho de que dicha maduración o ulterior tratamiento, es llevado a cabo por medio de agua en suspensión en un líquido en el cual el agua es soluble o con el cual



es miscible en una medida notable o lo suficiente para poder llevar a cabo la maduración.

3º.= Un procedimiento con arreglo a la reivindicación 2ª, en el que se emplea éter como líquido de suspensión.

4º.= Un procedimiento con arreglo a las reivindicaciones 1ª, 2ª o 3ª, en el que son tratados acetatos de celulosa.

5º.= Un procedimiento con arreglo a las reivindicaciones 1ª, 2ª, 3ª o 4ª, en el que la acetilación u otra esterificación es llevada a cabo en suspensión, por ejemplo en benzol, tolueno o su equivalente, y en el que el líquido de suspensión es luego reemplazado en su totalidad o en parte por el éter u otro líquido un tanto hidrotópico.

6º.= Un procedimiento con arreglo a las reivindicaciones 1ª, 2ª, 3ª o 4ª, en el que la acetilación u otra esterificación es llevada a cabo en suspensión en el líquido que haya de ser usado como líquido de suspensión en el tratamiento de maduración subsiguiente.

7º.= Un procedimiento con arreglo a la reivindicación 6ª, en el que la maduración es llevada a cabo como una operación continua con la esterificación; según queda descrito.

8º.= Un procedimiento con arreglo a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el líquido de suspensión es luego recuperado; según queda descrito.

9º.= Un procedimiento con arreglo a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el ácido sulfúrico o ácidos sulfúricos sustitutos son empleados como catalizadores en la acetilación o en la maduración, o en ambos procesos.

10º.= Procedimientos para la maduración o ulterior tratamiento de los acetatos de celulosa u otros ésteres de celulosa, según queda descrito.

11º.= La obtención de acetatos de celulosa madurados o sazonados u otros ésteres de celulosa, cuando son preparados o producidos por uno cualquiera de los procedimientos anteriormente descritos o reivindicados, o



por sus obvios equivalentes químicos.

12ª.= Los acetatos de celulosa u otros ésteres sazonados o madurados en suspensión y conservando la estructura fibrosa primitiva de la celulosa.

13ª.= Los ésteres de celulosa con arreglo a la reivindicación 12ª, cuyas características de solubilidad son sensiblemente idénticas a las de los ésteres madurados en solución.

14ª.= El procedimiento para la producción de ésteres de celulosa, que comprende el tratamiento previo de materias celulósicas con ácidos orgánicos y la subsiguiente esterificación en suspensión en líquidos, en los que el agua u otro agente de maduración sea soluble, o con el cual pueda ser miscible en grado notable .

15ª.= Un procedimiento con arreglo a la reivindicación 14ª en el que se emplean el ácido sulfúrico o el ácido clorhídrico u otros catalizadores de esterificación en combinación con los ácidos orgánicos en el tratamiento previo.

16ª.= Un procedimiento con arreglo a las reivindicaciones 14ª o 15ª, en el que los ácidos alifáticos inferiores como por ejemplo el ácido fórmico o el acético son empleados en el tratamiento previo.

17ª.= Un procedimiento con arreglo a las reivindicaciones 14ª, 15ª y 16ª, en el que la esterificación es llevada a cabo por medio de anhídridos de ácidos orgánicos.

18ª.= Un procedimiento con arreglo a las reivindicaciones 14ª, 15ª o 16ª, en el que la esterificación es efectuada por medio de anhídrido acético.

19ª.= Un procedimiento con arreglo a una cualquiera de las reivindicaciones 14ª a la 18ª, en el que la esterificación es llevada a cabo en suspensión en éter.

20ª.= Procedimientos para la producción de acetatos de celulosa u otros ésteres de celulosa en suspensión; según queda descrito.



21º.- Los acetatos de celulosa u otros ésteres de celulosa cuando son preparados o producidos en suspensión por uno cualquiera de los procedimientos anteriormente descritos y reivindicados, o por sus equivalentes químicos obvios.

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

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

Madrid, 15 de Julio de 1929.

HENRY DREYFUS.

P.P.