

F<sup>o</sup> 49.685.

Patente Española

# MEMORIA

descriptiva sobre: "Perfeccionamientos en la fabricación  
de éteres alquídicos de celulosa."

FOR

Imperial Chemical Industries Limited

DE

Londres.  
Inglaterra.



# Memoria descriptiva

sobre:

"Perfeccionamientos en la fabricación de éteres alquílicos  
"de celulosa".

=====

Solicitantes: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,  
residentes en Imperial Chemical House,  
Millbank, Londres, Inglaterra.

=====

El invento se refiere a la fabricación de éteres alquílicos de celulosa.

La finalidad del invento es realizar un procedimiento perfeccionado o modificado para la producción de esta clase

5. de éteres. El invento consiste en un procedimiento para la fabricación de éteres de celulosa en el que se prepara celulosa sódica, mercerizando celulosa en sosa cáustica concentrada a una graduación del 18 al 20%, y prensada en dos a cuatro veces del peso de materia celulósica en
10. bruto, se sazona conservándola a una temperatura que oscile entre  $-10^{\circ}$  C hasta unos  $50^{\circ}$  C, pero de preferencia, a una temperatura que oscile entre  $20^{\circ}$  C y unos  $30^{\circ}$  C durante un periodo de tiempo que dependerá de la temperatura misma y del producto que se desée obtener,
15. como por ejemplo, de 12 horas hasta unas 90 horas



pero por periodos de mayor o menor duraci3n segun la temperatura empleada y segun la naturaleza del producto a obtener, tratandose luego la celulosa s3dica sazonada o curada, con 50 partes por lo menos de sosa c3ustica por

20. 100 partes de celulosa, y sometida luego a subsiguiente tratamiento con un haluro de alquilo, por ejemplo, un cloruro de alquilo tal como cloruro de metilo o cloruro de etilo.

Consiste tambien el invento en un procedimiento

25. de fabricaci3n de 3teres alqu3licos de celulosa solubles en clorhidrina de etileno o en una mezcla de alcohol y benzol, o ambas cosas, mercerizando primeramente una forma apropiada de celulosa en una soluci3n de sosa c3ustica concentrada a un 18 o 20%, en prensar luego a un peso

30. que oscile entre 200 y 400 partes por 100 partes de la materia celul3sica bruta utilizada, en moler la celulosa s3dica asi producida, en sazonarla o curarla a una temperatura que oscile entre 10° y 50° C y de preferencia entre 20° C y 30° C, durante un periodo de tiempo que

35. variara con arreglo a la temperatura empleada, dentro de los limites de tolerancia y de la viscosidad que se desee dar al producto, y en aadir luego no menos de 50 partes de 3lcali c3ustico por cada 100 partes de materias celul3sicas empleadas, y en alquilizar la substancia

40. con un cloruro de alquilo y con la facultad de hacer ulteriores adiciones de sosa c3ustica s3lida, bien sea antes o despues o en partes alternadas con el cloruro de alquilo.

El invento tambien consiste en un procedimiento

45. para la producci3n de celulosas de alquilo de solubilidad definida, mediante una combinaci3n de condiciones determinadas y concretas de mercerizaci3n, prensado, sazonado, adici3n de sosa c3ustica s3lida y de alquilaci3n, por ultimo, empleandose temperaturas de sazonamiento que

50. esten dentro del margen antes indicado, entendiendose por



el término de alquilación o alquilizado el benzilado y procesos similares.

55. El invento consiste también en procedimientos para la fabricación de éteres de celulosa, en la forma que queda substancialmente descrita, y en los productos que pueden fabricarse por dichos procedimientos o por los equivalentes químicos obvios de dichos procedimientos. Los ejemplos siguientes demuestran la manera de realizar el invento, siendo las cifras de referencia de partes y porcentajes a partes y porcentajes en peso y siendo el primer ejemplo, un ejemplo general.

EJEMPLO 1.

65. La primera fase del procedimiento es la mercerización de la celulosa con solución de sosa cáustica. Se toman 100 partes de pulpa o pasta de madera, de pulpa de algodón u otra forma de celulosa, preferentemente en forma o estado de hojas o planchas grandes y se sumergen en un baño de sosa cáustica acuosa concentrada a un 18 a 20%, a una temperatura normal por espacio de una hora por lo menos, prensándolas luego para eliminar todo exceso de sosa cáustica a fin de que el producto arroje un peso que oscile entre dos y tres veces el peso de la materia celulósica prima empleada. El prensado puede llevarse a cabo en una prensa hidráulica cual la que se utiliza en la industria de la fabricación de seda de viscosa. Después se desparrama la celulosa mercerizada en un estado muy desmenuzado como en forma de migas por ejemplo, realizándose esta operación cómodamente en una máquina Werner-Pfleiderer que tengan aspas o paletas dentadas en forma de sigma. Después se almacena la celulosa sódica en una habitación que esté a una temperatura de  $-10^{\circ}$  a  $50^{\circ}$  C, pero preferentemente a una temperatura que oscile entre  $20^{\circ}$  y  $30^{\circ}$  C, durante cierto tiempo. La temperatura y la duración de esta fase de la fabricación, a la que podremos designar la de maduración o sazonado de la celulosa sódica,
- 70.
- 75.
- 80.
- 85.



dependen del tipo de éter que se desée obtener.

Varios operarios han tenido ocasión de apreciar que la celulosa sódica experimenta oxidación durante este proceso de maduración y que puede muy bien producirse

90. una nueva disposición molecular o disgregación por esta absorción de oxígeno. La extensión o alcance de semejante alteración molecular depende, hasta cierto punto, de las condiciones o circunstancias de la maduración o sazonado de la celulosa de sosa. Este proceso de maduración debe ser llevado a efecto a fin de obtener una celulosa alquílica de buena calidad, variando la viscosidad del producto según las condiciones de maduración. Así, por ejemplo, para producir un éter que sea de aplicación especial para la fabricación de seda artificial, se hace preciso que la
95. celulosa sódica madure por espacio de 70 - 90 horas, a una temperatura de 25° C, o durante un periodo más largo y a una temperatura más baja.
- 100.

Si se aplica una maduración o sazonado de menor duración, como por ejemplo de 12 a 24 horas y a 20 o 25° C se podrán producir éteres con viscosidades del orden de 2000 c.g.s. en una solución al 10% de 80 partes de tolueno por 20 de alcohol. Un éter apropiado para moldear polvos y composiciones termoplásticas, se podrá obtener acortando todavía más el periodo de maduración de la celulosa sódica, por ejemplo, a 6 o 12 horas y a 25° C o aumentando o reduciendo el periodo a temperaturas más bajas o más altas, respectivamente.

- 105.
110. Así, pues, una celulosa sódica se podrá conservar durante varios días y aplazarse el proceso de maduración o sazonado guardándola o almacenándola a una temperatura por bajo de 0° C.
- 115.

- Se podrán efectuar ulteriores cambios en las propiedades de los éteres de celulosa, añadiendo a la celulosa sódica mientras se halle en periodo de maduración o sazonado, agentes oxidantes tales como el peróxido de sodio, el
- 120.



hidróxido férrico o sus similares o agentes reductores tales como sulfitos, o bien excluyendo el oxígeno.

- Después se coloca la celulosa sódica en un autoclave, con baño o guarnecido de esmalte, provisto de un
125. dispositivo agitador, enérgico y a esta celulosa sódica, se añade una cantidad de sosa cáustica en polvo, que no habrá de bajar de 50 partes, mezclándolas intimamente con la celulosa sódica. Se añade a la celulosa sódica así preparada un cloruro de alquilo, tal como cloruro de
130. etilo o cloruro de metilo, siendo el método más conveniente, el introducirlo a presión por medio de una bomba en la mezcla calentándose ésta a una temperatura de 90-110°C. Se podrán emplear temperaturas más bajas si se desea obtener un producto de alquilización más baja. A medida que tiene
135. lugar la reacción y que se vá consumiendo el cloruro de alquilo se observa el consiguiente descenso en la presión. Se podrá añadir mayor cantidad de cloruro según convenga y <sup>si</sup> se quiere se podrá continuar la aplicación del calor por espacio de 4 a 24 horas o durante más tiempo. Se podrá
140. añadir más sosa cáustica en polvo a intervalos de tiempo con arreglo a la viscosidad y solubilidad del éter a producir. El exceso de cloruro de alquilo se podrá recuperar expulsándolo del autoclave por medio de un condensador convenientemente refrigerado y recogiendo el
145. líquido. El producto de reacción es muy fácil de purificar, por ejemplo, se hace generalmente mediante lavado en agua hasta quedar limpio de cloruro de sodio, secándose después. Tratándose de determinadas celulosas metílicas que sean solubles en agua, procede modificar
150. convenientemente la purificación. El producto se obtiene en un estado granular blanco o en forma de fibras duras.
- La celulosa de etilo fabricada de este modo, es soluble en distintos disolventes orgánicos, tales como el alcohol, las mezclas de alcohol y benzol o de alcohol y
155. tolueno, el benzol, la clorhídrica de etileno y sus similares.

EJEMPLO 2.



- Con arreglo a este ejemplo, se toman 100 partes de pulpa o pasta de madera, pulpa de algodón u otra forma de celulosa, preferentemente en forma de hojas grandes,
160. las cuales se sumergen en un baño de sosa cáustica acuosa, cuya concentración oscilará entre 18 y 20% a temperaturas normales y durante un periodo de tiempo apropiado que no habrá de exceder de 24 horas. Después se prensa la celulosa a un estado que represente 200 a 400 partes en peso. Después
165. de quedar finamente desmenuzada en un aparato Werner Pfleiderer, con aspas o paletas dentadas en forma de sigma o en cualquier máquina apropiada semejante, se deja sazonar la celulosa por espacio de tres días a unos 25° C de temperatura. Después se mezcla enérgicamente la celulosa
170. de sosa con unas 75 partes de sosa cáustica finamente pulverizada, y se añaden alrededor de 300 partes de cloruro de etilo, mezclándose este conjunto enérgicamente en el autoclave y aplicando a éste calor en la medida de 90 a 110° C. Después de transcurridas unas 8 horas se vuelven a
175. añadir otras 75 partes de sosa caustica y alrededor de 300 partes de cloruro de etilo y se calienta de nuevo la mezcla a la temperatura de 90° a 110°, por espacio de 8 horas y sin cesar de agitarla. Se podrá efectuar una
180. tercera adición de cantidades similares de cloruro de etilo y de sosa cáustica continuando la aplicación del calor durante otras 8 horas. Después de cada intervalo de calentamiento se recoge el exceso de cloruro de etilo se lava el producto de reacción para que quede limpio de cloruro, y, de ser alcalino, se neutraliza. Una vez seco
185. se hallará en un estado duro y un tanto granular. Es fácilmente soluble en alcohol en mezclas de benzol o de tolueno y alcohol, en clorhidrina de etileno, etc... Una celulosa de etilo preparada de este modo dara en
190. soluciones al 10% en benzol o en una mezcla de tolueno y benzol (de 80: 20, en volumen) una viscosidad de 15 a 50



c.g.s. y se presta muy bien para la fabricación de seda artificial así como para otras aplicaciones técnicas.

EJEMPLO 3.

195. Con arreglo a este ejemplo, se toman 100 partes de pulpa o pasta de madera, pulpa de algodón u otra forma de celulosa, preferentemente en forma de hojas de gran tamaño y se sumerge en un baño de sosa cáustica acuosa, concentrada al 18 o 20%, a la temperatura normal, por espacio de una hora por lo menos, prensándose y desmenuzándose en la forma que se describe en el Ejemplo 2.
200. La celulosa sódica se sazona por espacio de doce horas a la temperatura de 25° C y luego es sometida a tratamiento en un autoclave mezclada con sosa cáustica y con cloruro de etilo exactamente de la misma manera que en el Ejemplo 2.
205. En este caso el producto no posee la misma solubilidad que una celulosa de etilo producida en la forma que se describe en el ejemplo 2, pero es soluble en clorhidrina de etileno y se presta admirablemente para moldear materias en polvo y para composiciones termoplásticas, rindiendo
210. productos de elevada resistencia a la tracción.

EJEMPLO 4.

215. Con arreglo a este ejemplo se toman 100 partes de pulpa o pasta de madera, pulpa de algodón u otra forma de celulosa, preferentemente en forma de hojas de gran tamaño, se mercerizan se prensan y se desmenuzan, todo ello de la misma manera que se describe en el Ejemplo 2. Se deja madurar o sazonar la celulosa sólida, por espacio de tres días a la temperatura de 25° C y despues se mezcla con 50 a 100 partes de sosa cáustica en polvo en un autoclave
220. con baño de esmalte. Se inyecta a presión cloruro de metilo en el autoclave hasta registrarse una presión de 200 libras por pulgada cuadrada. El autoclave se calienta a una temperatura de 90 a 110° C, sin cesar de agitar la mezcla. Se inyecta a presión más cloruro de metilo para
225. mantener la presión a 200 libras por pulgada cuadrada,



próximamente. Al cabo de ocho horas se cesa de aplicar calor y se recupera el exceso de cloruro de metilo. Se añaden otra vez de 50 a 100 partes de sosa cáustica y se prosigue el calentamiento y agitación de la mezcla. Se inyecta cloruro de metilo a presión por medio de una bomba, y se mantiene la presión a unas 200 libras por pulgada cuadrada. Transcurridas unas ocho horas de aplicar calor se repite la operación de añadir más sosa cáustica y cloruro de metilo. De este modo se produce celulosa de dimetilo.

GENERALIDADES.

Los éteres de celulosa preparados en la forma descrita se caracterizan por su solubilidad en clorhidrina de etileno o en mezclas de alcohol y benzol o ambas cosas y se distinguen de los derivados de celulosa alquilizados que son al propio tiempo solubles en álcalis acuosos insolubles en disolventes orgánicos y agua.

El invento no se limita a los ejemplos anteriormente citados, sino que el procedimiento descrito puede variar en tales términos y maneras que dé productos de viscosidad y solubilidad distintas, como por ejemplo para que reúna los requisitos de la determinada aplicación técnica a que se destine el éter celulósico. De esta manera se pueden producir éteres de celulosa que se presten a distintas aplicaciones técnicas entre las cuales citaremos los esmaltes los revestimientos y acabados de superficies de madera, las lacas aplicables con pincel y pulverización, baños o capas protectores, seda artificial, discos impresionados para gramófonos, polvos para moldear, materias aislantes y celuloide.

El invento no se limita a adición en cantidad máxima alguna de sosa cáustica, y si bien deben añadirse por lo menos 50 partes de sosa cáustica sólida por cada 100 partes de celulosa, a la celulosa sódica, molida y sazónada, se podrá añadir más sosa cáustica sólida, antes



o después del haluro alcalino , o alternando con este.

El presente método de fabricación, está especialmente indicado para un procedimiento que parta de la pulpa de madera como materia prima, pero se podrá emplear cualquier otra forma de celulosa o de hidrato de celulosa, tal como celulosa de algodón, papel, borra y desperdicios de la fabricación de seda artificial de viscosa, celulosa regenerada y sus análogos.

265.

270.

275.

280.

285.

290.

295.

Que nosotros sepamos, por lo menos, los métodos hasta ahora empleados para producir una gama o escala de éteres de celulosa que tengan individualmente las características de viscosidad adecuadas al uso o aplicación especial a que se destinen, han necesitado un subsiguiente tratamiento o tratamiento secundario de un éter de más elevada viscosidad en presencia de un agente que dé cuerpo o un disolvente y una substancia de degradación; en resumen que se requería un procedimiento adicional que implicaba gastos. Cierto es también que es cosa averiguada que variando las proporciones relativas de celulosa , agua y sosa cáustica en la mezcla a eterificar la viscosidad del éter de celulosa se altera en gran modo, pero es punto menos que impracticable obtener por medio de semejante variación de composición una variación considerable en la viscosidad del éter de celulosa, sin alterar al propio tiempo de modo muy considerable su solubilidad, y sus propiedades mecánicas, y acaso también su grado de alquilización. En efecto exceptuando una gama o escala muy restringida de composiciones de mezclas de reacción que resultan en una gama restringida análoga de éteres, cada vez que se deséa obtener un éter de celulosa de nueva viscosidad, hay necesidad de emprender una nueva serie de detenidos estudios e investigaciones para encontrar condiciones que resulten en un éter que reúna la deseada composición de propiedades.

El invento que nos ocupa representa un gran adelanto en la técnica puesto que por medio de él es posible



cuando se empléen valores arbitrarios fijos dentro de los límites señalados, al señalarse límites, para la mercerización, concentración, prensado y pesos de sosa cáustica sólida y cloruro de alquilo añadidos y temperatura de eterificación,

300. obtener una gama de éteres de celulosa que difiera muy extensamente en sus características de viscosidad, pero que tenga aproximadamente las mismas propiedades químicas y mecánicas; es decir, que encontramos practicable obtener las deseadas variaciones de viscosidad en una escala muy

305. amplia con solo alterar nuestro método de fabricación en lo que respecta a las condiciones de maduración o sazোনamiento. Ahora bien, las características de solubilidad de los éteres se prestan a alguna variación cuando el periodo de sazোনamiento es muy corto y la viscosidad por consiguiente muy alta, pero los éteres son solubles en uno u otro de varios disolventes orgánicos.

Las celulosas de sosa anteriormente citadas no se secan, y como lo demuestra la tabla siguiente, el madurado o sazোনamiento no da lugar a secado.

315. Prensando a 250 partes por 100 de celulosa como materia prima

	<u>Antes de maduración.</u>	<u>Despues de maduración durante 3 días a 25°.</u>
	Celulosa = 36.17 %	35.80%
	Hidróxido de sodio = 11.99%	11.37.
320.	Carbonato de sodio = 1.39.	1.91.
	Agua = 50.54.	50.92.

325. La materia a que hace referencia nuestra patente inglesa presentada el año 1928, bajo el nº 28.356 y que se halla en tramitación, puede emplearse con variaciones con arreglo a la presente memoria.

N O T A.

330. Habiendo ya descrito ampliamente la naturaleza de nuestro invento, así como la manera de llevarlo a la práctica, debemos hacer constar que las disposiciones anteriormente descritas son susceptibles de ligeras modificaciones de



detalle, sin que se altere el principio fundamental del invento. Tambien se hace constar que dicho invento se refiere a la patente Inglesa de fecha 26 de Julio de 1929, señalada con el nº 23.081, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y lo que constituye la esencia del invento y por lo que solicitamos patente de invención por veinte años en España es por: "Perfeccionamientos en la fabricación de éteres alquílicos de celulosa"; caracterizándose por lo siguiente:

1º.=Por un procedimiento para la fabricación de éteres de celulosa en el que la celulosa sódica se prepara mercerizando celulosa en sosa cáustica concentrada alrededor de 18 a 20% y se prensa en la medida de 2 a 4 veces el peso de la materia celulósica cruda y se sazona o madura almacenando el producto a una temperatura comprendida entre -10º C, hasta 50º C próximamente, pero de preferencia a una temperatura que oscile entre 20º C y 30º C próximamente durante un intervalo de tiempo que dependerá de la temperatura y de la naturaleza del producto que se desée obtener, como por ejemplo de 12 horas a unas 90 horas, pero durante periodos más largos o más cortos segun la temperatura empleada y segun el producto a obtener tratándose luego la celulosa de sosa sazonada con 50 partes por lo menos de sosa cáustica por 100 partes de la celulosa que con ella se mezcle, siendo subsiguientemente tratada con un haluro de alquilo, por ejemplo, un cloruro de alquilo tal como un cloruro metílico o un cloruro etílico.

2º.= Un procedimiento con arreglo a la reivindicación 1ª, para la fabricación de éteres alquílicos de celulosa solubles en clorhidrina de etileno o en una mezcla de alcohol y benzol, o en ambas cosas, mercerizando primeramente una forma apropiada de celulosa en una solución de sosa cáustica, concentrada a un 18 o 20%, prensándola luego a un peso que resulte entre 200 y 400 partes por 100 partes

