

MEMORIA DESCRIPTIVA

SOCIEDAD PARA LA INDUSTRIA QUIMICA EN BASILEA.- BASILEA (Suiza).



## PATENTE DE INVENCION

por 20 años

para "Un procedimiento para la preparación de nuevas soluciones de proteína y de nuevos derivados de proteína"-----

a favor de la: SOCIEDAD PARA LA INDUSTRIA QUIMICA EN BASILEA, de nacionalidad suiza, domiciliada en: 141, Klybeckstrasse, BASILEA (Suiza).

-----

### MEMORIA DESCRIPTIVA

En su patente nº 124.321, de 26 de Septiembre de 1931, la solicitante ha mostrado que las sales de amonios cuaternarias en estado líquido, solas o en presencia de disolventes adecuados, tienen la propiedad insospechada de disolver la

5 celulosa formando soluciones más o menos viscosas. Entre estos disolventes pueden citarse especialmente las bases anhidras que contienen nitrógeno, tales como el amoníaco anhidro, o las bases orgánicas que no descomponen las sales de amonios cuaternarias, tales como las alcoilaminas (por ejemplo la mono-

10 no-, di- o trietilamina), la anilina, la monometilanilina, la dimetilaminilina, la piridina, la picolina, la lutidina, las



bases de piridina técnicas, las mezclas de estos derivados, etc.

Entre las sales de amonios, los halogenuros, tales como los cloruros, los bromuros y los ioduros, son los más adecuados. También pueden emplearse otras sales, tales como sulfatos, nitratos, o sales orgánicas, tales como formiatos, acetatos, etc. Además, entre los mismos halogenuros de amonios, los que se derivan de ésteres de hidrácidos halogenados derivados de alcoholes que contienen a su vez hasta 8 átomos de carbono, tales como los cloruros de bencilo, de etilo, de propilo o de butilo, o también los halogenuros de exilo y de octilo, dan resultados especialmente buenos. Del mismo modo pueden obtenerse buenos resultados con otros halogenuros, por ejemplo con los ésteres de ácidos grasos halogenados, tales como el éster cloracético, o con productos no saturados, tales como los halogenuros de alilo.

Prosiguiendo sus investigaciones en este terreno, la solicitante ha encontrado que las proteínas (este término también comprende los productos de descomposición proteínicos de la proteína, tales como las albumosas y las peptonas) se disuelven asimismo en los productos de adición y en los derivados de amonios precitados formando soluciones que contienen los derivados de la proteína en una forma muy activa. Según la naturaleza de la proteína, la temperatura de disolución ha de elegirse más o menos elevada. También puede aumentarse la solubilidad de las proteínas por descomposición parcial, lo cual, como es sabido, puede efectuarse de



diferentes maneras, por ejemplo por tratamiento previo con  
40 ácidos, bases, sulfuro sódico, etc. Las soluciones pueden  
utilizarse para producir artículos moldeados o para prepa-  
rar otros derivados de la proteína; por ejemplo, por trata-  
miento con agentes de alcoilación, las proteínas disueltas  
pueden transformarse fácilmente en nuevos derivados de la  
45 proteína.

Se ha encontrado además que las nuevas soluciones de  
proteína tienen la propiedad de poder ser mezcladas en cual-  
quier proporción con las soluciones de celulosa descritas  
en la patente nº 124.321, de la solicitante, formando solu-  
50 ciones homogéneas. Estas soluciones pueden emplearse de  
nuevo como las de la patente precitada, por ejemplo para  
preparar artículos moldeados, tales como hilos, películas y  
masas artificiales que difieren completamente de los produc-  
tos de la patente precitada, tanto desde el punto de vista  
55 de sus propiedades físicas como por sus propiedades tintó-  
reas. Además se obtienen mezclas íntimas de celulosa y de  
derivados de proteína, por ejemplo cuando se tratan las mez-  
clas precitadas con agentes de alcoilación.

Es natural que asimismo pueden obtenerse mezclas cuando  
60 se disuelven la celulosa y la proteína simultánea o sucesiva-  
mente en los productos de adición obtenidos a partir de agen-  
tes de alcoilación y de bases terciarias.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención,  
sin limitarla no obstante.



#### EJEMPLO 1

65           En una mezcla de piridina y de cloruro de bencil-piridino, preparada calentando a 100-110° 100 partes de piridina seca y 60 partes de cloruro de bencilo, se introducen 10 partes de caseína seca finamente pulverizada y se agita la mezcla, durante una hora aproximadamente, a 95°. La caseína  
70 se disuelve formando un líquido débilmente lechoso. Esta solución de caseína puede emplearse como adición a las soluciones de celulosa descritas en la patente nº 124.321, de la solicitante, lo que permite obtener materias hiladizas que poseen propiedades físicas y tintóreas modificadas,  
75 o bien la caseína en esta forma puede someterse muy fácilmente a otras reacciones químicas. Se obtienen resultados análogos con otras proteínas, por ejemplo con las caseínas acídiladas, verbigracia la caseína acetilada.

#### EJEMPLO 2

80           En una mezcla de 70 partes de cloruro de etil-piridinio y 35 partes de piridina se introducen, agitando y a la temperatura del baño maría, 10 partes de caseína seca finamente pulverizada, y la mezcla se mantiene durante una hora a esta temperatura, agitando constantemente.

85           La solución siruposa de caseína así obtenida se enfría a 80° y luego se le añaden, por pequeñas porciones y agitando, 10 partes de cloruro de benzoilo. Después de cada adición de cloruro de benzoilo la mezcla se gelatiniza parcialmente, pero se transforma de nuevo en una solución viscosa homogénea al agitarla. Así que se ha añadido todo



90 el cloruro de benzoilo se continúa agitando la masa por espacio de una hora, a 90°; de este modo se obtiene una solución viscosa susceptible de formar hilos por estirado y que vertida en líquidos adecuados precipitantes, tales, como el agua, el alcohol, etc., precipita la materia benzoilada  
95 en forma coherente. Entonces puede procederse de manera que se obtengan objetos de forma definida, tales como cintas, hilos, etc.

### EJEMPLO 3

En una mezcla de 150 partes de cloruro de etil-piridinio y 75 partes de piridina se disuelven simultáneamente 12  
100 partes de linters y 1,5 partes de seda tussah reducida a pequeñas briznas, lo cual requiere unas 2 horas y media, a 95°. Se obtiene así una solución de celulosa y de seda muy viscosa, susceptible de ser hilada y que por hilatura da hilos que no difieren casi de la seda natural desde el punto de vista tintóreo.  
105

Es evidente que la solución de seda natural puede prepararse separadamente para mezclarla luego a la solución de celulosa. En lugar de la seda natural inalterada pueden emplearse asimismo, para producir una solución adecuada, sus  
110 productos de conversión, tales como se obtienen, en la forma conocida, por precipitación de las soluciones de seda en ácidos minerales o en soluciones de sales adecuadas.

### EJEMPLO 4

En 500 partes de una solución de  $\text{Na}_2\text{S}$  al 10 % se in-



115 troducen, a la temperatura ambiente, 50 partes de quera-  
tina (lana, plumas, pelos, cuerno, etc.) y la mezcla se  
abandona a sí misma durante 24 a 36 horas, agitándola con  
frecuencia. Al cabo de este tiempo la queratina ha queda-  
do casi completamente disuelta. La solución filtrada se  
precipita añadiendo ácido acético, y el precipitado for-  
120 mado, casi blanco, se filtra por aspiración, se lava,  
seca y eventualmente se libra del azufre por extracción  
con  $C S_2$ .

125 En una mezcla de 80 partes de cloruro de etil-  
piridinio y 40 partes de piridina se introducen, a la  
temperatura del baño maria, 12 partes del producto del  
párrafo precedente, seco y finamente pulverizado, y la  
mezcla se agita a la misma temperatura hasta que se di-  
suelva la proteína, lo cual requiere de a 4 a 16 horas  
según las condiciones de preparación. La solución clara y  
130 susceptible de ser filtrada así obtenida precipita inme-  
diatamente la proteína al verterla en el agua, el alcohol,  
etc., y puede utilizarse como adición a las soluciones de  
celulosa de la patente nº 124.321, de la solicitante.

135 Si se desea disolver directamente la queratina en la  
mezcla de cloruro de etil-piridinio, la temperatura de diso-  
lución ha de elevarse hasta 150-180°.

#### EJEMPLO 5

Se prepara una solución de 20 partes de linters en  
200 partes de cloruro de etil-piridinio y 100 partes de  
piridina. A esta solución de celulosa se añaden, a la



140 temperatura del baño maría, 20 partes de una solución de  
queratina, preparada según las indicaciones del segundo pá-  
rrafo del ejemplo precedente, y la mezcla se agita durante  
breve tiempo. Se obtiene así una masa susceptible de ser  
145 hilada, y que da hilos que poseen propiedades físicas mo-  
dificadas y propiedades tintóreas análogas a las de la  
lana.

N O T A

Por la patente de invención a que se refiere la  
presente memoria descriptiva, se REIVINDICA:

1.- La propiedad y la explotación exclusiva de un  
150 procedimiento para la preparación de soluciones de  
proteína, que consiste en disolver la proteína o sus pro-  
ductos de descomposición o de conversión proteínicos, en  
productos de adición en estado líquido, obtenidos por la  
acción de agentes alcoilantes sobre bases terciarias, en  
155 caso conveniente en presencia de diluyentes adecuados.

2.- La propiedad y la explotación exclusiva de un  
procedimiento para la preparación de soluciones que con-  
tienen proteína, que consiste en disolver simultánea o  
sucesivamente celulosa y proteínas o sus productos de des-  
160 composición o de conversión proteínicos, en los productos  
de adición en estado líquido que forman los agentes al-  
coilantes con las bases terciarias, en caso conveniente  
en presencia de diluyentes adecuados.

3.- La propiedad y la explotación exclusiva de un  
165 procedimiento para la preparación de soluciones que con-



170 tienen proteína, que consiste en mezclar una solución obtenida según las indicaciones del procedimiento de la reivindicación 1 con una solución de celulosa obtenida según las indicaciones de la patente nº 124.321, de la solicitante.

175 4.- La propiedad y la explotación exclusiva de un procedimiento para la preparación de derivados de la proteína o soluciones de estos derivados, que consiste en tratar las soluciones obtenidas según los procedimientos de las reivindicaciones 1, 2 y 3 con agentes esterificantes.

180 5.- La propiedad y la explotación exclusiva del objeto de la patente, sean cuales fueren las circunstancias que concurren con su esencialidad definida en las anteriores reivindicaciones, cual objeto es:

" Un procedimiento para la preparación de nuevas soluciones de proteína y de nuevos derivados de proteína ".



- 9 -

Consta la presente memoria de nueve hojas foliadas,  
escritas por una sola cara.

Barcelona, 26 de Enero de 1931.

P. p. de la: SOCIEDAD PARA LA INDUSTRIA QUIMICA  
EN BASILEA.

*Bombardier*