



129386

Memoria descriptiva que se acompaña á la Solicitud de Patente de Invención por 20 años, á favor de C.F. B o e h r i n g e r & S o h n e G. m. b. H., residente en Mannheim-Waldhof (Alemania), por UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS ARTIFICIALES, COMO SEDA ARTIFICIAL, FILLES, MASAS PLASTICAS, CAPAS INTERMEDIAS PARA CRISTAL DE SEGURIDAD, LACAS Y SIMILARES", presentada en el Ministerio de Agricultura, Industria y Comercio.

En la patente española No. 122.594, se ha comprobado que los diacetatos de celulosa ó los acetatos de ésta solubles en acetona, usuales como material de partida para la producción de seda artificial y de otros productos artificiales, pueden sustituirse con ventaja por los llamados triacetatos de celulosa ó acetatos de ésta solubles en cloroformo, cuando éstos últimos están libres de restos de catalizador y otros aditamentos que pueden provocar más tarde una descomposición de los ésteres; se ha comprobado que ésto puede lograrse especialmente realizando la acetilización suprimiendo el ácido sulfúrico como catalizador, y conservando la estructura fibrosa. Los productos artificiales preparados de éstos acetatos primarios poseen por lo menos la misma estabilidad que los obtenidos de los llamados acetatos de celulosa solubles en acetona y se distinguen de ellos en diversos respectos, como son su mayor solidez y resistencia, su menor sensibilidad al agua, su mejor poder aislador del calor y de la electricidad y por otras propiedades.

Ahora bien, se ha comprobado que sin perder las pre-



20 ciosas propiedades de los productos artificiales obtenidos de  
éstos acetatos primarios preparados conservando especialmente  
la estructura fibrosa y suprimiendo el ácido sulfúrico, puede  
lograrse una mejora más intensa conveniente para muchas aplica-  
ciones, en especial por lo que respecta á la suavidad y blan-  
25 dura, á la elasticidad y dilatabilidad de los productos, cuando  
dichos acetatos primarios, antes de su elaboración en produc-  
tos artificiales, se someten á una actuación pequeña de medios  
saponificadores. Igual tratamiento posterior se ha comprobado  
ser muy conveniente también con otros esteres y con esteres  
30 mixtos de la celulosa, lo mismo que con esteres, que contienen  
también otros grupos, por ejemplo, grupos de éteres.

La saponificación de los esteres puede realizarse me-  
diante combinaciones de reacción ácida y por tanto, por ejem-  
plo, mediante ácidos diluidos, pero también puede emplearse  
35 líquidos de reacción alcalina, como por ejemplo, amoníaco,  
preferentemente agregando alcohol. La saponificación debe rea-  
lizarse como se ha mencionado en pequeño grado, ó sea, que el  
contenido ácido de los esteres no se debe reducir en más de  
5 % aproximadamente, por tanto, por ejemplo, si se trata de una  
40 acetilcelulosa con un contenido de ácido acético de 62,3 %  
se debe reducir cuando más á 57,3 % próximamente; si se con-  
tinuase la saponificación se perderían las preciosas propie-  
dades de los esteres primarios. Por otro lado en muchos casos  
basta yá con reducir el contenido de ácido de los esteres ce-  
45 lúlicos en sólo 1% próximamente, para lograr un aumento  
no despreciable de los índices de elasticidad y dilatación de  
los productos artificiales. Como demuestran los valores ha-  
llados experimentalmente y señalados en los ejemplos, se ob-  
tienen según el presente procedimiento productos artificiales  
50 que reúnen en sí en grado sorprendente las preciosas pro-  
piedades perseguidas por la industria.



En contraposición á los métodos conocidos de convertir los llamados triacetatos de celulosa ó los acetatos de la misma solubles en cloroformo en los llamados diacetatos de celulosa ó acetatos de la misma solubles en acetona, no constituye el objeto del ulterior tratamiento descrito ni tampoco una condición el que tenga lugar entonces alguna alteración de la solubilidad de los esteres primarios. Así éstos esteres primarios sometidos sólo á un ligero ulterior tratamiento con medios saponificadores se asemejan en un todo en sus propiedades de solubilidad á los mismos productos primarios de la esterificación. En especial los acetatos obtenidos de legítimos triacetatos de celulosa no destruidos, parcialmente saponificados y que se diferencian de ellos por un contenido de ácido acético inferior cuando más en 5 % no poseen la solubilidad en acetona requerida en la práctica de los acetatos secundarios. Sin embargo como ocurre por ejemplo, en ciertos esteres mixtos que de antemano poseen otras propiedades de solubilidad pueden convertirse en esteres solubles en acetona los insolubles en ella.

El presente procedimiento tiene por tanto por objeto la preparación de productos artificiales como seda artificial, films, masas plásticas, capas intermedias para cristales de seguridad, lacas y similares á partir de acetilcelulosa ó de esteres mixtos de ésta que se hayan obtenido sólo mediante una ligera saponificación de esteres de celulosa aislados, especialmente de forma fibrosa que estén libres de restos de catalizador y aditamentos que puedan producir posteriormente una descomposición de los esteres y se hayan preparado preferentemente suprimiendo el uso de ácido sulfúrico.

La esterificación de la celulosa se realiza preferentemente agregando sustancias, como acetato de ciclohexanol, éster acético ó también benzol ó toluol ó ligroína y



85

similares ó mezcla de éstas sustancias, para conservar la estructura fibrosa del material de partida. Pero también pueden someterse á la saponificación parcial esteres primarios precipitados que servirán luego para la preparación de productos artificiales. Como catalizadores muy adecuados se consideran el ácido perclórico y sus sales, el cloruro cáncico ó también otros catalizadores que conducen á ésteres primarios estables. Según la clase de los productos artificiales éstos se pueden preparar con ó sin adición de medios reblandecedores ó gelatinizadores.

90

E J E M P L O S

95

----- o o o -----

100

1.) Un triacetato de celulosa con un contenido de ácido acético de 62,3 -62,5 %,obtenido por acetilización de trapos de algodón con ácido perclórico como catalizador conservando la estructura fibrosa (véase la patente española 122.594), se abandona á la temperatura del local con una cantidad 15 veces mayor de ácido clorhídrico tres veces normal, Después de una actuación de diez y ocho horas se obtiene un acetato de celulosa con un contenido de ácido acético de 60,8 % próximamente. Después de separar por centrifugación se lava y se seca. El producto es claramente soluble en una mezcla de 9 volúmenes de cloruro de metileno y 1 volumen de alcohol. El punto de carbonización se halla próximamente á 250-270°, esto es, sólo á ésta temperatura se presenta una débil coloración amarilla.

105

110

De la acetilcelulosa obtenida se preparan en la forma conocida films,selas artificiales, etcétera, que son perfectamente estables y que por lo que toca á su resistencia á su insensibilidad al agua y á su poder aislador no se diferencian prácticamente de los productos artificiales prepara-

115



120 dos con acetatos primarios; su blandura y suavidad, su elasticidad y dilatabilidad, experimentan sin embargo, un aumento considerable gracias al ligero tratamiento con medios saponificadores. Los valores obtenidos experimentalmente del índice de rotura por flexión, de dilatación y de desgarre de los films son 160, 132 y 98 respectivamente, cuando para films correspondientes obtenidos del material de partida, esto es, del triacetato de celulosa se toma como base para los mismos índices el valor 100.

125 2.) Triacetato de celulosa de forma fibrosa con un contenido de ácido acético de 62,3 - 62,5 % obtenido con cloruro de cinc como catalizador, se trata á la temperatura de 20° C con próximamente 15 veces su cantidad de ácido nítrico 1- 1 1/2 normal. Después de próximamente dieciseis horas el contenido de ácido acético del acetato se ha reducido  
130 próximamente á 61 %. El producto separado por centrifugación, lavado y secado se elabora en forma conocida en productos artificiales. Las propiedades mecánicas de los films vienen señaladas por un índice de flexión de rotura de 160 y una dilatación de 120, en tanto que el índice de desgarre no se afecta  
135 prácticamente por el ulterior tratamiento del acetato primario.

140 3.) El triacetato de celulosa preparado con ácido perclórico como catalizador y conservando la estructura fibrosa con un contenido de ácido acético de 62,5 %, se trata durante 14 horas á la temperatura del local con próximamente 15 veces su cantidad de una disolución al 8,6 % de amoniaco en alcohol de 70 %, descendiendo el contenido de ácido acético á  
145 61,4 %. El producto aislado, lavado y secado se trabaja por ejemplo en la forma conocida de una mezcla de cloruro de metileno y alcohol. Las propiedades del film de éste producto vie-



nen representadas por un índice de flexión de rotura de 170, una dilatación de 142 y una resistencia al desgarre de 100.

4.) Un acetato de celulosa de forma fibrosa con un contenido de ácido acético de 62,5 % se saponifica parcialmente según el ejemplo 1 ó el 2 con una actuación algo más larga del ácido, hasta que el contenido en ácido acético baje á 59,5 % á 60 %. El mismo resultado puede lograrse cuando se hace actuar sobre el acetato primario, por ejemplo, ácido perclórico normal ó acético á 60 %, cuya acción puede favorecerse elevando la temperatura ó agregando por ejemplo un poco de ácido perclórico. El producto de saponificación parcial con unos 59,7 % de ácido acético proporciona films cuyas propiedades mecánicas—referidas como en todos los ejemplos al valor 100 para el material de partida—vienen expresadas por un índice de flexión de rotura de 198, una dilatación de 188 y un índice de desgarre de 95.

5.) Un producto primario de esterificación de la celulosa, de forma fibrosa, y que además de ácido acético contiene también ácido isovaleriánico con un contenido total de ácido de 61,8 % (calculado como ácido acético), y que puede obtenerse por ejemplo según la patente española 126.622, se trata á 20°, y removiendo durante unas veinte horas con ácido nítrico próximamente 1 ½ normal, bajando el contenido de ácido á 57,8 %. Las propiedades mecánicas de los films obtenidos del producto tratado, lavado y secado, vienen expresadas por un índice de flexión de rotura de 210, una dilatación de 130 y una resistencia de 99.

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

