



129538

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 e h n e G.m.b.H., residente en Mannheim-Waldhof (Alemania), por " UN PROCEDIMIENTO PARA LA ESTERIFICACION DE CELULOSA", presentada en el Ministerio de Agricultura, Industria y Comercio.

Como es sabido el empleo del ácido sulfúrico como catalizador en la esterificación de la celulosa vá acompañado del inconveniente de que dicho ácido forma ya de por sí un enlace con la molecula de celulosa, de la que resulta difícil volverlo á poner en libertad. Esto se manifiesta en la inestabilidad de los productos de la esterificación, pues, en especial, cuando á ésta última no sigue una saponificación intensa conducente normalmente á los llamados esteres de la celulosa solubles en acetona, dichos productos se descomponen poco á poco bajo el influjo de los restos de ácido sulfúrico retenidos, lo que lleva consigo el que se reduce la buena calidad de los productos artificiales obtenidos con ellos, como la seda artificial, los films ó similares. Apesar de éstos inconvenientes se sigue todavía hoy utilizando el ácido sulfúrico como el catalizador más corriente para la producción de esteres de la celulosa, pues la mayor parte de los numerosos catalizadores propuestos ya como sustitutivos del ácido sulfúrico, ó no proporcionan tampoco productos estables, ó presentan poca actividad y por lo mismo tienen que emplearse en cantidades muy grandes, ó requieren temperaturas de esterificación perjudiciales por lo elevadas, ó se separan mal por lavado y originan



enturbiamientos en las disoluciones obtenidas de los esteres, respectivamente otros inconvenientes.

25 Ahora, bien se ha descubierto que ciertos derivados de ácidos monosulfónicos alifáticos constituyen excelentes catalizadores para la esterificación de la celulosa, los cuales están libres de los defectos mencionados del ácido sulfúrico y en su actividad no ceden á éste, antes lo superan en muchos casos.

30 Se trata de ácidos monosulfónicos alifáticos sustituidos por radicales de ácidos inorgánicos, que junto con el grupo sulfuro existente ya en los ácidos monosulfónicos llevan uno ó varios otros grupos sulfos ó grupos nitro ó átomos de halógeno. Por ejemplo para los nuevos catalizadores se deben citar entre otros el
35 ácido metanodi y trisulfónico, los ácidos halogenados mono ó disulfónicos, el ácido nitrometanodisulfónico, el propanotrisulfónico ó similares.

 En general la actividad catalítica de ésta clase de combinaciones es tanto mayor cuando más grupos ácidos contienen y más estrechamente los grupos ácidos se amontonan alrededor de un átomo de carbono del hidrocarburo.
40

 Como los nuevos catalizadores constituyen derivados del ácido sulfúrico es sorprendente que conteniendo varios radicales de éste ácido y siendo por tanto ácidos polibásicos, no formen como
45 dicho ácido sulfúrico, combinaciones sólidas con la molécula de celulosa sino que puedan separarse fácil y totalmente por lavado. Según esto los productos artificiales fabricados de los esteres de celulosa obtenidos mediante los nuevos catalizadores, son perfectamente estables, aún cuando los productos primarios de la esterificación no se conviertan en los llamados productos secundarios ó esteres solubles en acetona. En contraposición á los métodos de acidilización, que se sirven del ácido sulfúrico como catalizador, se obtienen también con los nuevos catalizadores esteres de celulosa que poseen el contenido. ácido más alto posible teó-
50



ricamente para un triester.

En cuanto los nuevos catalizadores sean superiores en actividad á los ácidos monosulfónicos conocidos para la esterificación de la celulosa y de los cuales se derivan, se desprende del hecho de que del ácido metanomonosulfónico se deben emplear á temperatura ordinaria próximamente 120 % del peso de la celulosa para la esterificación, á unos 60° todavía 50 % próximamente de dicho peso, mientras que sólo se necesitan algunos tantos por ciento, en condiciones iguales, de los ácidos metanosulfónicos sustituidos en el sentido de la presente solicitud.

La esterificación de la celulosa para la obtención de esteres sencillos ó mixtos y dado el caso también de los que contengan otros grupos de esteres, puede realizarse valiéndose de los más diversos métodos conocidos para ésto. Puede preceder un tratamiento previo de la celulosa ó suprimirse, y puede realizarse, como la misma esterificación, agregando disolventes ó medios especiales de hinchazón y dado el caso también en presencia de catalizadores destinados á la esterificación ó de otros. La misma esterificación puede efectuarse disolviendo los productos de la misma ó conservando la estructura fibrosa del material de partida y finalmente pueden agregarse ó no otros catalizadores, especialmente aquellos que por sí sólo ó en las pequeñas cantidades en las que existen no tienen efecto perjudicial sobre la molécula de celulosa, los esteres de ésta y los productos artificiales obtenidos de ella.

E J E M P L O, 1.

100 partes de celulosa se tratan previamente por cualquiera de los métodos usuales, por ejemplo, introduciéndolos durante 4 horas en ácido acético cristalizante á la temperatura del local, y después de exprimir á 15% se introducen en una mezcla compuesta de 330 partes de anhídrido del ácido acético (90-92 %), 2.000 partes de cloruro de metileno y 6 partes de ácido metiónico al



86 %. Mezclando bien se hace subir la temperatura poco á poco
90 á 30°. Después de unas 4 1/2 horas se precipita el acetato de
celulosa formado, se lava y se seca. El productos de la reacción
es claramente soluble en cloruro de metileno, posee el conteni-
do de ácido acético calculado para un triacetato de celulosa y
está exento de azufre. Puede trabajarse en la forma usual en pro-
95 ductos artificiales, bien por si sólo, con ó sin adición de me-
dios plastificantes, ó después de convertirse en un acetato con
otras propiedades de solubilidad.

E J E M P L O , 2 .

100 100 partes de algodón previamente tratado según el ejem-
plo 1, se acetilizan en una mezcla compuesta de 570 partes de
anhidrido del ácido acético (al 67 %), 800 partes de benzol y
2-3 partes de ácido metiónico al 86 %. La reacción á una tempera-
105 tura de 20-30° se termina en unas 20 horas. El acetato privado
por expresión del líquido acetilizador y que se presenta en forma
lanosa, es claramente soluble en cloruro de metileno con ó sin
adición de alcohol y en una mezcla de alcohol y cloroformo .

Calentado á 270° sólo presenta una débil coloración ama-
rilla en tanto que otra prueba preparada sirviéndose de ácido sul-
fúrico se colorea fuertemente de pardo yá á 200°.

110

E J E M P L O , 3 .

100 partes de trapos tratados previamente según el ejem-
plo 1, se introducen en una mezcla saturada á 15-20° con ácido
sulfúrico y compuesta de 100 partes de anhídrido del ácido acéti-
115 co (al 90-92 %), 315 partes del anhídrido del ácido i-valeriánico
420 partes de benzol, 420 partes de ligroína y 2 partes de ácido
metiónico al 86 %. Mezclando constantemente la masa de reacción
se hace subir la temperatura primero á 25° y finalmente á unos



120 30°. Después de unas 60 horas se separa del líquido la acidil-
celulosa obtenida, se lava y se trata con vapor de agua hasta
que desaparezca el olor. El producto que se presenta con hermoso
aspecto de lana es soluble en metilacetato, cloroformo, acetona,
y no es soluble en tetracloruro de carbono, diclorobenzol, ligroína.
Proporciona productos artificiales estables.

125

E J E M P L O, 4

130 100 partes de trapos tratados previamente según el ejem-
plo 1, se acetilan á unos 25° mediante una mezcla compuesta de
570 partes de anhídrido del ácido acético (al 67 %), 800 partes
de benzol, 0.5 partes de ácido metiónico al 86 % y 0.8 partes de
perclorato de sodio. Después de unas 10 horas se separa por
centrifugación el productos de acetilización de forma fibrosa,
se lava y se seca. Presenta propiedades iguales que el obtenido
según el ejemplo 2.

135

E J E M P L O, 5.

140 100 partes de celulosa previamente tratada por infusión
durante varias horas en ácido acético cristalizante, se acetilan
con una mezcla compuesta de 420 partes de anhídrido del ácido acé-
tico, 450 de ácido sulfuroso, 840 partes de benzol y 2,3 partes
de ácido triclorometanosulfónico al 84 %, después de lo cual la
acetilcelulosa obtenida se trabaja en la forma usual é inmedia-
tamente ó después de convertirse en un producto de distinta solu-
bilidad ó después de saponificación parcial, puede elaborarse en
productos artificiales.

145

E J E M P L O, 6.

150 100 partes de algodón tratado previamente según el ejem-
plo 5 se acetilan con una mezcla compuesta de 420 partes de anhí-
drido del ácido acético (al 90%), 840 partes de benzol, 500 par-
tes de ácido sulfuroso y 3,5 partes de ácido clorometanodisulfó-
nico. Después de 8 horas el producto de la acetilización es solu-



ble en una mezcla de cloruro de metileno y un poco de alcohol. Se separa por centrifugación el producto de la esterificación, se lava y luego puede seguirse elaborando en la forma conocida.

E J E M P L O, 7.

155 100 partes de algodón se introducen durante algunas horas en ácido acético cristalizante y después de centrifugar se acetilan á 20-25° con una mezcla compuesta de 420 partes de anhídrido del ácido acético (al 90-92 %), 840 partes de benzol, 430 partes de ácido sulfuroso y 1,2 partes de ácido nitrometano-
160 disulfónico al 60 % (correspondientes á 0,7 partes de ácido al 100 %). Después de 8-10 horas se origina un triacetato de celulosa de forma fibrosa, que después de centrifugar, lavar y secar es soluble claramente en una mezcla de 90 volúmenes de cloruro de metileno y 10 volúmenes de alcohol. Posee un contenido
165 de ácido acético de 62,5 %.

Este producto de esterificación puede emplearse sin más para la preparación de los productos artificiales más variados sin bien también puede convertirse naturalmente por métodos conocidos en un producto con otras propiedades de solubilidad.

170

E J E M P L O, 8.

175 100 partes de trapos blanqueados y tratados de antemano preferentemente con ácido acético cristalizante en la forma conocida se acetilan á unos 25° mediante una mezcla compuesta de 354 partes de anhídrido del ácido acético(al 90-92 %), 467 partes de ácido acético cristalizante, 200 partes de ácido monocloroacético y 1,67 partes de ácido nitrometanodisulfónico al 60 % (correspondientes á una parte de ácido al 100 %). El producto de la acetilización disuelto durante la reacción, se
180 precipita con agua y se lava y seca en la forma conocida. Es claramente soluble en una mezcla de cloruro de metileno y alcohol (9:1 en volumen).



ESTERIFICACION DE CELULOSA", como queda descrito en la presente memoria y caracterizado en la anterior Nota .

Madrid 4 de Febrero de 1933.

Sancho