



MEMORIA DESCRIPTIVA que forma parte integrante de la PATENTE DE INTRODUCCION que se solicita en España a favor del Sr. Dr. D. Leon Lilienfeld, residente en Viena (Austria) por: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE COMPOSICIONES DE CELULOSA".

Basándome en la exactitud de las indicaciones que se encuentran en la literatura existente hasta ahora sobre éteres de celulosa, que los alquil-eteres de celulosa preparados actuando sobre álcali-celulosa agentes alquilantes sin suministro de calor adicional, si insolubles en agua, no solubles ó solo poco solubles en soluciones acuosas de álcali, he llevado todo mi trabajo previo de investigación hacia la preparación de alquil-derivados de celulosa que son solubles en soluciones de álcalis pero no en agua al calor. En consecuencia los procedimientos que han resultado de mis investigaciones pasadas sobre este problema y descritos en mis solicitudes inglesas números 177.810, 203,346, 203,347, en mi solicitud de los Estados Unidos número 1,589,606 etc. se basan en calentar celulosa ó sus próximos productos de conversión ó sus derivados con agentes alquilantes en presencia de álcali.

Tanto más fui sorprendido al descubrir que es posible producir alquil-derivados de celulosa de alto valor técnico que son solubles en álcalis pero no solubles ó solo poco solubles en agua, al actuar sobre celulosa ó sus próximos productos de conversión di-alkil-sulfato sin ayuda de calor adicional y algunos casos aun moderando ó reduciendo el desarrollo de calor que se produce durante la reacción que es exotérmica.

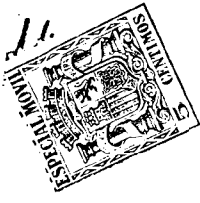
Esta invención es la más sorprendente, ya que para efectuarla he tenido que vencer los obstáculos puestos por mi mismo



25 por las publicaciones existentes, es decir, no considerar por ejem-
plo un trabajo publicado por Denham & Woodhouse en la Revista de la
Sociedad Quimica de Londres, volúmenes CIII y CIV, páginas 1735 y
siguientes, donde se describen experimentos en los que álcali-celu-
losa (fabricada por ejemplo de lana de algodón) fué puesta en con-
30 tacto con aprox. 181 partes de sulfato di-metálico por 100 partes
de celulosa y completada la metilación sin moderar el gran desarro-
llo de calor que se produce durante la reacción, siendo el producto
final insoluble en solución de soda caustica del 15% de fuerza. Esto
sigue claramente del hecho de que dos gramos del producto metilado
35 se han dejado en contacto durante 4 ~~o~~ días con 8 cc. de solución de
soda caustica del 15% de fuerza, no disolviéndose en ella, ya que
sin ser precipitado, era capaz de ser lavado y secado. El peso del
producto lavado y secado era de 1.78 gramos, lo que significa que
el 84% de la celulosa metílica no era soluble en solución de álcali
40 caustico.

Como, sin embargo, las operaciones relacionadas con la se.-
paración de la celulosa metílica de la solución de soda caustica y
el lavado siempre causan pérdidas inevitables, y como los lavados
han sido encontrados para reducir la solución de Fehring, es de su-
45 poner que la celulosa metílica contenga sólo muy poco o probablemen-
te nada de celulosa metílica soluble en solución de álcali pero no
en agua; mas particularmente así que en el trabajo anterior no hay
mención de que la solución de soda caustica que ha estado en contac-
to con el producto metilado después de ser separada de éste, conte-
50 nía algún derivado metílico de celulosa soluble en solución de álca-
li pero no en agua ó que Deham & Woodhouse obtenían cualquier deriva-
do metílico de celulosa soluble en solución de álcali, pero no en
agua.

Por lo tanto mi descubrimiento en que aun cantidades son
55 sorprendentemente más pequeñas de sulfato di-~~metálico~~ metílico de aque-
llas usadas por Denham & Woodhouse son capaces de convertir celulosa
en presencia de ~~álcali~~ álcali en celulosa metílica que es practicamente del



todo soluble en solución de álcali pero no soluble en agua, aun si la mezcla de reacción es tenida a una temperatura moderada, es sorprendente.

60

El procedimiento puede ser llevado a cabo de una manera muy sencilla. Consiste esencialmente en tratar sin calor adicional celulosa blanqueada ó no blanqueada ó un material que contiene celulosa, ó un producto próximo de conversión ú oxidación de celulosa en la presencia de un álcali, con un agente alquilante, bien en estado diluido (por ejemplo con benzol ó análogos) ó no diluido.

65

El álcali puede ser adicionado bien sumergiendo la celulosa en un exceso de solución de álcali y haciendo desaparecer el exceso de solución de álcali por prensado, centrifugado, ó algo análogo, ó mezclando ó amasando la ~~masa~~ celulosa con la cantidad necesaria de solución de álcali o por mezclado ó amasado de celulosa ó álcali-celulosa con álcali caustico sólido ó con una mezcla de álcali caustico sólido con una solución de álcali saturada.

70

Según el estado presente de mis investigaciones parece ser que álcali-celulosa que no ha sido madurada del todo ó madurada durante un tiempo más corto que el de costumbre (por ejemplo durante 24-36 horas solamente) da resultados muy buenos en el presente procedimiento.

75

La cantidad de agentes alquilantes, por ejemplo di-alkil-sulfatos, empleados en el presente procedimiento puede ser grande (por ejemplo de 1 - 2, en ciertos casos aun más proporciones moleculares de agente alquilante por cada proporción molecular de celulosa calculada como $C_6H_{10}O_5$) ó pequeña (por ejemplo de 0.2 - 0.8 proporciones moleculares del agente alquilante, por ejemplo di-alkil-sulfato, a una proporción molecular de celulosa, calculada como $C_6H_{10}O_5$). Según sé hasta ahora sin embargo, los mejores resultados son obtenidos cuando pequeñas ó moderadas proporciones, a saber, de 0.3 - 1 proporción molecular del agente alquilante, por ejemplo un di-alkil-sulfato, es usada por cada proporción molecular de celulosa calculada como $C_6H_{10}O_5$.

85

90

El tratamiento de la celulosa con álcali y con el agente alquilante puede ser llevado a cabo simultaneamente ó sucesivamente en



cualquier orden.

La reacción puede ser conducida en presencia de un catalizador, tal como una pequeña cantidad de una sal de cobre, ó sal de 95 níquel ó sal de hierro.

Para elaborar la mezcla de reacción después de haberse verificado la misma, la mezcla de reacción es disuelta bien como tal por la adición de agua (si existe suficiente cantidad de álcali no utilizada) ó en una solución de álcali-caustico, siendo destinado 100 al uso técnico, si es necesario después de una filtración previa a través de un tamiz ó por centrifugado, o el producto final es aislado por ejemplo por simple lavado de la masa de reacción con agua ú otros disolventes de álcalis y sales (por ejemplo alcohol acuoso). Antes del lavado puede llevarse a cabo también una neutralización 105 el álcali presente en la mezcla de reacción ó acidificación de la mezcla, particularmente si existe en ella un exceso grande de álcali que llevaría el producto final a solución al adicionar agua. El alkil-derivado de celulosa lavado puede ser despues bien disuelto en un álcali ó secado. El aislamiento del producto puede ser lleva- 110 do a cabo de la siguiente manera:

La mezcla de reacción es disuelta por la adición de bien agua ó bien una solución de álcali, liberando, si es necesario, la solución de componentes insolubles por filtrado, ó colado, centri- 115 fugado ó algo análogo, mezclándola después con un ácido, una sal ácida ó cualquier otra substancia capaz de neutralizar el álcali tal como una sal amónica en cantidad suficiente para neutralizar el álcali ó en exceso, lavando el precipitado cuidadosamente y, si se desea, secándolo. El secado puede ser precedido por una deshidratación con alcohol. Las composiciones aisladas por cualquier método pueden 120 ser purificadas, por ejemplo disolviéndolas en una solución diluida de un álcali, precipitándolas por medio de un ácido ó algo análogo.

Cuando son puestos en reacción con un ácido hidro-halógeno (tal como ácido hidriódico), entonces los alkil-derivados de celulosa producidos segun el presente procedimiento dan por descomposición los 125 derivados halógenos de los correspondientes radicales de alcohol.



Los procedimientos descritos en mis solicitudes inglesas números 177.810 - 203.346, y 203.347 para la fabricación de alquil-derivados de celulosa solubles en álcalis, son en muchos respectos sobrepasados por el procedimiento descrito aquí. Además, las alquil-130 celulosas preparadas segun el presente procedimiento, son superiores en muchos aspectos a los productos que se pueden obtener por los procedimientos descritos en las mencionadas solicitudes. La posibilidad de llevar a cabo el procedimiento sin adición de calor adicional, no solo lo hace más sencillo, más fácil y más económico, 135 sino también garantiza una protección considerable de la molécula de celulosa contra álcalis, a los cuales es particularmente sensible a temperaturas elevadas. La ventaja más importante, sin embargo, es la superioridad de las propias composiciones de celulosas que en forma de productos técnicos, tales como películas, hilos, ó análogos 140 poseen mayor fuerza de tensión y son más flexibles que los alquil-derivados producidos según mis solicitudes más arriba mencionadas.

Es imposible indicar toda condición que conduce al éxito en cada caso particular, y debe entenderse que puede prescindirse de experimentos preliminares para hallar las condiciones necesarias de 145 elaboración que conducen al éxito al emplear una clase particular de celulosa, un método particular de la incorporación de álcali con la celulosa y un agente particular alquilante.

Los ejemplos siguientes de operación sirven para la ilustración práctica de la invención, que, sin embargo, no queda de ningun 150 na manera limitada a los ejemplos. Las partes son por peso:

Ejemplo 1.

1000 partes de pulpa de madera (del 9 - 10% de humedad) ó 1000 partes de partículas de algodón (del 7 - 8% de humedad) son sumergidas en 20,000 partes de solución de soda caustica del 18% de fuerza a 15° C., quedando la mezcla de reacción en reposo durante 3 horas a la temperatura ambiente del local. Después de este tiempo la álcali 155 celulosa es prensada a 3400 partes y desmenuzada en una desmenuzadora durante 3 horas a 12 - 13° C., después de lo cual se adicionan 600 partes de sulfato di-metílico en pocas porciones y la masa de reac-



160 ción es amasada en una desmenuzadora durante 3 horas aproximadamente.

Poco tiempo después de la adición del sulfato di-metílico la temperatura de la masa de reacción sube a 23° C. aprox. y después a 26 - 30° C. aprox., quedando la masa de reacción a esta temperatura hasta terminarse el amasado. Una muestra extraída inmediatamente después de tres horas de amasado enseña que la masa se ha disuelto prácticamente del todo en una solución de soda caustica (por ejemplo del 5 - 10% de fuerza) y que la solución, al ser acidificada con ácido sulfúrico diluido da un precipitado voluminoso.

170 La masa de reacción es introducida después en un recipiente provisto de una cubierta, quedando en el mismo cerrado durante 20 horas aprox. a 18° C. Después de este tiempo es puesta en un tamiz ó prensa-filtro y lavado con agua hasta quedar libre de álcali. Después es prensada a aprox. 4 veces del peso de la celulosa original. Una muestra extraída enseña que el producto de la reacción lavado es fácilmente soluble en soda caustica diluida (por ejemplo del 10% de fuerza) y también en solución de soda caustica fuerte (por ejemplo del 15 - 18 por ciento de fuerza). Después es, bien secada (a voluntad después de haber sido deshidratada con alcohol y, si se desea, extractada con éter) ó disuelta directamente en tal cantidad de soda caustica y agua hasta dar una solución que contiene el 5 por ciento del residuo seco del producto lavado (en el cual el contenido de agua ha sido determinado). La solución así obtenida es una solución viscosa fina, prácticamente libre de componentes no disueltos. Puede ser elaborada directamente a materiales artificiales (por ejemplo según los ejemplos 13 - 20) ó después de haber sido diluido con solución de soda caustica del 8 por ciento de fuerza, liberada de todas las partículas no disueltas y precipitada por acidificación con un ácido (por ejemplo ácido sulfúrico). El precipitado obtenido es separado del líquido madre, lavado hasta quedar libre de ácido y secado a presión atmosférica ó presión reducida, si se desea, después de ser deshidratado previamente con un alcohol y lavado con éter. Una vez desmenuzado forma un polvo blanco no soluble en agua, pero soluble en álcali diluido, por ejemplo una solu-



195 ción de soda caustica del 5 - 8% de fuerza. Una solución de la sub-
tancia en solución de soda caustica (por ejemplo del 5 - 10% de fuer
(za) es clara y viscosa y cuando extendida en una placa de cristal y
tratada con un ácido diluido ó cualquier agente de precipitación
conocido en la industria de la viscosa, da una película clara y re-
200 sistente que después de ser lavada y secada es transparente y fle-
xible.

Ejemplo 2.

El procedimiento es llevado como en el ejemplo 1, pero con
la diferencia de que la desmenuzadora es refrigerada durante toda
205 la reacción, así que la temperatura de la masa de reacción es man-
tenida durante todo el tiempo de reacción a 15° C. y que también du-
rante las 20 horas de reposo, después del amasado, la temperatura no
exceda de 15° C.

Las propiedades y solubilidad del producto final son pare-
210 cidas a las del producto obtenido en el ejemplo 1.

Ejemplo 3.

Modo de proceder igual que en los ejemplos 1 ó 2, con la
excepción de que el lavado es llevado a cabo inmediatamente después
de la fase del amasado, esto es tres horas después de la adición del
215 sulfato di-metálico.

Ejemplo 4.

El procedimiento es llevado como en cualquiera de los ejem-
plos anteriores, pero con la diferencia de que después de completar
la reacción, la masa de reacción no es lavada, pero, después de de-
220 terminar su contenido de agua y NaOH, directamente disuelta en solu-
ción de soda caustica, siendo empleada la solución así obtenida (si
es necesario después de ser filtrada) para fines técnicos, ó, des-
pués de haber sido diluida más con solución de soda caustica diluida,
filtrada y empleada para el aislamiento del éter metálico de celulosa,
225 por ejemplo según el método descrito en el ejemplo 1.

Ejemplo 5.

El procedimiento es llevado como en cualquiera de los ejem-
plos 1 - 4, con la diferencia de que en vez de 600 partes, solo 300



partes de sulfato di-metílico actúan sobre álcali-celulosa.

230 La masa de reacción lavada es soluble en solución de soda caustica diluida del 10 por ciento de fuerza con ninguna ó solamente poco residuo, así que para aislar el producto final en estado perfectamente puro por precipitación de su solución, en el último caso filtración o centrifugado de la solución es recomendable.

235 Ejemplo 6.

El procedimiento es llevado como en el ejemplo 5, pero con la excepción de que en vez de 300 partes de sulfato-di-metílico se emplean solo de 100 - 200 partes. La solución de la masa de reacción cruda en solución de soda caustica del 10% de fuerza, contiene 240 una cantidad pequeña de partículas no disueltas, así que es recomendable llevar a cabo el aislamiento del producto puro (si así se desea) por disolución de la masa de reacción en solución de soda caustica diluida. La filtración y precipitación es igual como descrito en el ejemplo 5.

245 Ejemplo 7.

El procedimiento es llevado como en el ejemplo 1, pero con la diferencia de que en vez de 600 partes de sulfato-di-metílico se emplean 1000 partes.

Ejemplo 8.

250 El procedimiento es llevado como en el ejemplo 1, pero con la diferencia de que en vez de 600 partes de sulfato-di-metílico se emplean 1500 partes.

Si la masa de reacción no es refrigerada después de la adición del sulfato di-metílico, la temperatura sube á 50 - 66° C., 255 pero se enfría entre 1 - 2 horas a 18 - 25° C.

Ejemplo 9.

El procedimiento es llevado como en el ejemplo 6, pero con la diferencia de que en vez de sulfato-di-metílico se emplean 1100 partes de sulfato-di-etílico.

260 Ejemplo 10.

El procedimiento es llevado como en el ejemplo 6, pero con la diferencia de que en vez de sulfato di-metílico se emplean 600



partes de sulfato di-etílico.

En los ejemplos 9 y 10 la masa de reacción cruda es solamente 265 p^{er} parte soluble en solución de soda caustica del 10%, así que si se desea eventualmente el aislamiento de la celulosa etílica en estado pu^{ro}, las soluciones han de ser filtradas antes de ser precipitadas.

Ejemplo 11.

Modo de proceder como en cualquiera de los ejemplos anteriores, 270 pero con la diferencia de que antes de poner en contacto la álcali-celulosa con el sulfato di-metílico, se deja madurar durante 24 - 60 horas a 15 ó 20^o C.

Ejemplo 12.

El procedimiento es llevado como en cualquiera de los ejemplos 275 anteriores, con la excepción de que antes de la adición del sulfato-di-metílico ó di-etílico se incorporan 20 partes de acetato de cobre disueltas en 30 partes de agua con la álcali-celulosa.

La álcali-celulosa usada en cualquiera de los ejemplos 1 - 11 puede ser preparada también mezclando la celulosa en un aparato mezcla- 280 dor adecuado, por ejemplo en una máquina de amasado, una desmenzadora, un molino de pulverización ó algo análogo, con la cantidad de solución de soda caustica que queda en la soda-celulosa, después de haber sido prensada, pudiendo ser tratada con di-alkil-sulfato bien inmediatamente, después del proceso de mezcla ó después de haber estado en reposo du- 285 rante algún tiempo.

En los ejemplos anteriores el grado de prensado de la álcali-celulosa puede ser variado según se desee (por ejemplo a 2, 4 ó 6 partes calculadas por una parte de celulosa).

En lugar de la celulosa blanqueada ó no blanqueada puede ser 290 usado un producto de conversión de celulosa que es insoluble en álcalis como el material original, (por ejemplo una celulosa que ha sido hidratada o hidrolizada por acción química, tal como por mercerización con siguiente lavado, y, si es necesario, secado; por la reacción de un áci^{do} mineral fuerte; por calentamiento con un ácido mineral débil; ó por 295 tratamiento con un halide de zinc; o por un procedimiento mecánico, como pulverización en la presencia de agua ó análogo; o una oxi-celulosa que



no es soluble en álcalis), en resumen, cualquier cuerpo del grupo de celulosa que ha sido propuesto para la fabricación de viscosa ó de amoniacó-cobre-óxido-celulosa.

300 La expresión "celulosa" en la descripción y las reivindicaciones siempre que el sentido lo permita, incluye las composiciones del grupo de celulosa más arriba mencionadas.

En los ejemplos anteriores, en vez de los di-alkil-sulfatos usa dos pueden emplearse, alkil-halides, por ejemplo ioduro metílico ó bro-
305 muro metílico ó ioduro etílico ó ioduro propílico.

Ejemplo 13.

100 partes de un éter metílico ó etílico de celulosa preparado según cualquiera de los ejemplos anteriores son disueltas en 900-1200 partes de una solución de soda caustica del 5 - 8% de fuerza, bajo agi-
310 tación, amasado o algo análogo. Esta solución, después de haber sido filtrada, si es necesario, es distribuida en forma de una capa por medio de un embudo adecuado y coagulada por cualquier baño de precipita-
ción conocido en el ramo de la viscosa, por ejemplo un baño compuesto de ácido sulfúrico, una sal y una substancia orgánica, tal como azúcar.
315 La película solidificada es cuidadosamente lavada con agua y secada. La película sán-fin puede ser tratada antes o después de ser ~~xxxxxx~~ secada con una solución acuosa de glicerina (por ejemplo del 10% de fuerza) para aumentar su flexibilidad.

Ejemplo 14.

320 Una solución preparada como en el ejemplo 13 es llevada a presión o dejada fluir a través de un orificio fino a un baño de precipitación como mencionado en el ejemplo 1, y el hilo solidificado que es formado, es cuidadosamente lavado con agua y secado. El hilo artificial puede ser tratado bien en el curso de su fabricación o cuando terminado, con un
325 agente de endurecer, por ejemplo formaldehido ó algo análogo.

Ejemplo 15.

Una mezcla de 50 partes de viscosa (preparada de la manera usual que contiene del 8 - 10% de peso de celulosa) y 50 partes de una solución de un éter metílico o etílico de celulosa preparada como en el ejemplo 13
330 es hilada a hilo artificial como descrito en el ejemplo 14.



Ejemplo 16.

Modo de proceder igual que en el ejemplo 14 ó 15, pero con la diferencia de que se usa ácido sulfúrico del 30 - 70% de fuerza como baño de coagulación, siendo llevado el hilado de manera similar a 335 los métodos descritos en mi solicitud número 274,521.

Ejemplo 17.

Un tejido, tal como tejido de algodón es provisto por medio de una máquina adecuada, tal como una máquina rellenadora ó una máquina esparcedora con una o más capas de una solución preparada 340 como en el ejemplo 13, siendo secado despues. (Si se da más de una capa es recomendable secar el material después de la aplicación de cada capa). Despues de secar el material, o si sedesea, despues de exponerlo durante poco tiempo a vapor, es introducido en un baño de precipitación como mencionado en el ejemplo 13 ó 16, siendo des- 345 pués lavado y secado. El material textil puede ser tratado antes o después de secar con un agente de ablandamiento, tal como solución de un jabón, una solución acuosa de aceite rojo de Turquía, o una solución acuosa de glicerina.

Ejemplo 18.

350 El procedimiento es igual que en el ejemplo 17, con la excepción de que se adicione a la solución un material de relleno, por ejemplo blanco de zinc, tiza china o talco.

Ejemplo 19.

355 El procedimiento es como en el ejemplo 17 ó 18, con la excepción de que se adiciona a la solución un agente de ablandamiento, tal como un aceite secante o no secante o un jabón.

Ejemplo 20.

360 El procedimiento es llevado como en los ejemplos 17, 18 ó 19, con la excepción de que la solución es mezclada con una solución de almidón.

Basándome en la exactitud de las indicaciones que se encuentran en la literatura existente hasta ahora sobre éteres de celulosa que los alkil-éteres de celulosa preparados actuando sobre alkil-celulosa agentes alquilantes sin suministro de calor adicional, si in- 365 solubles en agua, no solubles ó solo poco solubles en soluciones acuo



370 sas de álcali, he llevado todo mi trabajo de investigación previo hacia la preparación de alki-derivados de celulosa que son solubles en soluciones de álcali pero no en agua al calor. En consecuencia, los procedimientos que han resultado de mis investigaciones pasadas sobre este problema, descritos en mis solicitudes de patentes inglesas números 177.810 - 203.346 - 203.347, en mi solicitud de patente de los Estados unidos número 1.589.606 etc. se basan en calentar celulosa o sus próximos productos de conversión o sus derivados con agentes alquilantes en presencia de álcali.

375 La presente invención se basa en el descubrimiento de que es posible producir alkil-derivados de celulosa de alto valor técnico que son solubles en álcalis, pero no solubles o solo poco solubles en agua, actuando sobre celulosa o sus próximos productos de conversión di-alkil-sulfato sin suministro de calor adicional, en algunos 380 casos aun moderando o reduciendo el desarrollo del calor que tiene lugar durante la reacción que es exotérmica.

La invención es tanto más extraordinaria por contrariar a las publicaciones existentes, por ejemplo un trabajo publicado por Denham & Woodhouse en la Revista ^{/de} la Soccoedat Química de Londres, tomos 385 CIII y CIV pág. 135 en el cual se describen experimentos en los que álcali-celulosa (producida por ejemplo de lana de algodón) fué puesta en contacto con aprox. 181 partes de sulfato di-metílico a 100 partes de celulosa, completando la metilación sin moderar el desarrollo grande de calor que tenía lugar durante la reacción, siendo el producto 390 final insoluble en solución de soda caustica del 15 por ciento de fuerza. Esto se desprende claramente del hecho de que dos gramos del producto metilado se han dejado durante 4 días en contacto con 8 cc, de una solución de soda caustica del 15% de fuerza, no disolviéndose en la misma y sin haber sido precipitado era capaz de ser lavado y secado. 395 El peso del producto lavado y secado era de 1.68 gramos, lo que significa que el 84 por ciento de la celulosa metílica era insoluble en la solución de álcali caustico.

Además se ha propuesto fabricar derivados de celulosa por un procedimiento que consiste en actuar sobre álcali-celulosa sulfato



400 di-etílico a temperaturas substancialmente no más elevadas que la normal durante un periodo de 2 - 5 días para producir una celulosa etílica que es insoluble en agua y en álcali diluido y los generales disolventes orgánicos y no contiene más que un grupo etil para cada $C_6H_{10}O_5$ presente y no substancialmente menos que el 4% de étil, haciendo desaparecer el álcali libre y secando el producto obtenido y finalmente tratando el producto secado con un agente acetilante que contiene anhídrido acético.

415 ha de entenderse que no reivindico como mi invención la producción de una celulosa metílica o una celulosa etílica que es insoluble en álcali diluido.

420 El procedimiento puede ser llevado a cabo de una manera muy sencilla. Consiste esencialmente en tratar sin suministro de calor adicional celulosa blanqueada o no blanqueada o un material que contiene celulosa o un próximo producto de conversión de u oxidación de celulosa con uno o más agentes alquilantes en la presencia de una cantidad de álcali que es más pequeña que el peso del agua presente.

425 El álcali puede ser adicionado bien sumergiendo la celulosa en un exceso de una solución de álcali y haciendo desaparecer el exceso de solución de álcali por prensado, centrifugado o algo análogo, ó mezclando o amasando la celulosa con la cantidad necesaria de solución de álcali.

El agente alquilante puede ser empleado en estado no diluido ó diluido con un disolvente adecuado (por ejemplo benzol ó algo análogo).

430 Según el estado presente de mis investigaciones parece ser que alcali-celulosa que no ha madurado o solo durante un tiempo más corto que el acostumbrado (por ejemplo durante 24 - 36 horas solamente) da muy buenos resultados en el presente procedimiento.

435 La cantidad de los agentes alquilantes, por ejemplo di-alkil-sulfatos empleados en el presente procedimiento puede ser grande, (por ejemplo una a dos, en ciertos casos aun más proporciones moleculares de agente alquilante por cada proporción molecular de celulosa calculada como $C_6H_{10}O_5$) o pequeña (por ejemplo de 0.2 - 0.8 proporción molecular de agente alquilante por ejemplo di-alkil-sulfato por cada proporción molecular de celulosa calculada como $C_6H_{10}O_5$). Según mis conocimientos hasta ahora, sin



embargo, se obtienen muy buenos resultados si se emplean proporciones
440 pequeñas o moderadas, a saber, 0.3 - 1 proporción molecular del agente
alkilante, por ejemplo di-alkil-sulfato, por una proporción molecular
de celulosa, calculada como $C_6H_{10}O_5$.

El tratamiento de la celulosa con álcali y el agente alquilan-
te puede ser llevado a cabo bien simultáneamente o sucesivamente, en
445 cualquier orden.

La reacción puede ser efectuada también en presencia de un
catalizador, tal como una pequeña cantidad de sal de cobre, o sal de
níquel o sal de hierro. Para elaborar la mezcla reactiva después de
realizar la reacción, la mezcla de reacción es bien disuelta como tal
450 por la adición de agua, (si existe álcali que no ha entrado en reac-
ción en cantidad suficiente) o por adición de álcali caustico, siendo
destinada al uso técnico, si es necesario después de una filtración
previa, pasándola por un tamiz o por centrifugado o el producto final
es aislado, por ejemplo por lavado ~~xxxx~~ solamente de la masa de reacción
455 con agua ú otro disolvente para álcalis y sales (por ejemplo alcohol
acuoso). Antes del lavado puede tener lugar también una neutralización
del álcali presente en la mezcla de reacción, por acidificación de la
mezcla, particularmente si existe en ella un exceso grande de álcali
que llevaría el producto final a solución al adicionar agua. El alquil-
460 derivado de celulosa lavado puede ser bien disuelto después en un ál-
cali o secado. El aislamiento del producto puede ser llevado a cabo tam-
bién de la siguiente manera: la mezcla de reacción es disuelta por la
adición de una solución de álcali o de agua (si existe basta cantidad
de álcali para disolver el producto de reacción) siendo liberada la so-
465 lución, si es necesario, de componentes no disueltos por filtración,
centrifugado o tamizado o algo análogo, mezclándola después con un aci-
do, una sal ácida o cualquier otra sustancia capaz de neutralizar el
álcali, tal como una sal amoniaca en cantidad suficiente para neutraliza
el álcali, ~~xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx~~ ó en exceso, siendo lavado el pre-
470 cipitado cuidadosamente, y, si se desea, secado. Antes del secado puede
tener lugar una deshidratación con alcohol, Las composiciones aisladas
por cualquier método, pueden ser purificadas, por ejemplo disolviéndolas
en una solución diluida de álcali, precipitándolas por medio de un ácido



ó algo análogo.

475 Cuando son puestos en reacción con un ácido hidrohalogéno (tal como ácido hidriódico) los alquil-derivados de celulosa producidos según el presente procedimiento dan por descomposición los correspondientes alquil-halidos.

480 Los procedimientos descritos en mis solicitudes de patentes inglesas números 107.810 - 203.346 - 203.347 para la fabricación de alquil-derivados de celulosa solubles en álcalis, son sobrepasados en muchos aspectos por el procedimiento aquí descrito. Además, las alquil-celulosas preparadas según el presente procedimiento son superiores en muchos aspectos a los productos obtenidos por los procedimientos descritos en las mencionadas solicitudes. La posibilidad de
485 llevar a cabo el procedimiento sin calor adicional no solo lo hace más sencillo, más cómodo y más económico, sino también protege considerablemente la molécula de celulosa contra álcalis, a los cuales es particularmente sensible a temperaturas elevadas. La ventaja más
490 importante, sin embargo, está en la superioridad de las propias composiciones de celulosa que en forma de productos técnicos, tales como películas, hilos, capas ó análogos tienen mayor fuerza de extensión y son más flexibles que los alquil-derivados producidos según mis solicitudes más arriba mencionadas.

495 La conversión de los alquil-derivados de celulosa preparados según la presente invención a materiales artificiales, por ejemplo hilos artificiales, películas, capas de cualquier clase ó análogos, es llevado a cabo por ejemplo llevando una solución de un alquil-derivado de celulosa fabricado según la invención a la forma de un material artificial, haciendo actuar sobre la solución así obtenida un agente
500 coagulante, por ejemplo un baño coagulante conocido en la industria de la viscosa. Los alquil-derivados de celulosa producidos según la presente invención pueden ser transformados a materiales artificiales también de tal modo que sus soluciones formadas son puestas en contacto con un
505 agente ó agentes que tiene ó tienen un efecto coagulante sobre la solución formada y un efecto plastificante sobre el material fresco coagulado. Como agentes coagulantes y plastificantes se han encontrado ade-



cuados baños que contiene por lo menos el 35% de monohidrato de ácido sulfúrico, (por ejemplo aprox. el 50 - 80 por ciento de monohidrato de ácido sulfúrico) o una proporción tal de otro ácido mineral fuerte que producirá un efecto en la fabricación de materiales artificiales parecido a aquel del ácido sulfúrico que contiene por lo menos el 35% de ácido sulfúrico. La coagulación y plastificación de la solución formada puede llevarse a cabo también en dos fases, actuando primero sobre la solución formada uno o más agentes que tienen un efecto coagulante y después uno o más agentes (por ejemplo ácidos minerales fuertes, particularmente ácido sulfúrico fuerte) que tienen un efecto plastificante sobre el material fresco coagulado,

Es imposible indicar toda condición que conduce al éxito en cada caso particular y ha de entenderse que no pueden suprimirse experimentos preliminares para encontrar las condiciones de trabajo necesarias para el éxito al emplear una clase particular de celulosa, un método particular ~~para~~ ^{para} la incorporación del álcali con la celulosa y un agente alkilante particular.

Los ejemplos siguientes de operación sirven para ilustrar practicamente la invención que, sin embargo, no queda de ninguna manera limitada a los ejemplos. Las partes son por peso:

Ejemplo 1.

1000 partes de pulpa de madera (del 9 - 10% de humedad) ó 1000 partes de partículas de algodón (del 7 - 8% de humedad) son sumergidas en 20.000 partes de solución de soda caustica del 18 por ciento de fuerza a 15° C., dejando la mezcla de reacción en reposo durante 6 horas a la temperatura ambiente del local. Después de este tiempo la alcali-celulosa es prensada a 3400 partes y desmenuzada en una desmenuzadora refrigerada durante 3 horas a 12 - 13° C., después de lo cual se adicionan 600 partes de sulfato di-metilico en pocas porciones, amasando la masa de reacción en una desmenuzadora durante 3 horas aprox. Al poco tiempo de adicionar el sulfato di-metilico la temperatura de la masa de reacción sube hasta 23° C. aprox. y después hasta 26-30° C. aproximadamente, quedando a esta temperatura hasta terminar el amasado.



Una muestra extraída inmediatamente despues de tres horas del amasado enseña que la masa se ha disuelto practicamente del todo en solución de soda caustica (por ejemplo del 5 - 10% de fuerza) y que la
545 solución, al ser acidificada con ácido sulfúrico diluido, da un precipitado voluminoso.

La masa de reacción es llevada a-nora a un recipiente provisto de una cubierta y dejada en el recipiente cerrado durante 20 horas aprox. a 18° C. Despues de este tiempo es puesta en un tamiz o
550 una prensa-filtro y lavada con agua hasta que quede libre de álcali despues de lo cual es prensada a aprox. 4 veces el peso de la celulosa original. Una muestra tomada enseña que el producto de la reacción lavado es facilmente soluble en soda caustica diluida (por ejemplo del 10% de fuerza) y también en solución de soda caustica fuerte (por
555 ejemplo el 15 - 18% de fuerza).

Seguidamente es bien secado (a voluntad despues de ser deshidratado con alcohol, y si se desea extractado con éter) o disuelto directamente en tal cantidad de soda caustica y agua hasta dar una solución que contenga el 5% del residuo seco del producto lavado (en
560 el cual el contenido de agua ha sido determinado) y el 8% de NaOH. La solución así obtenida es una solución viscosa fina, practicamente libre de componentes no disueltos, puede ser elaborada directamente a ~~los~~ materiales artificiales (por ejemplo segun los ejemplos anteriores números 13 - 20) o despues de haber sido diluida con solución de soda
565 caustica del 8% de fuerza, liberada de todas las partículas no disueltas y precipitada por acidificación con un ácido (por ejemplo ácido sulfúrico). El precipitado obtenido es separado del líquido madre, por lavado, hasta que quede libre de ácido o secado a presión atmosférica ó presión reducida, si se desea, despues de una deshidratación previa
570 con un alcohol y lavado con éter. Despues de molido forma un polvo blanco insoluble en agua pero soluble en álcali diluido, por ejemplo una solución de soda caustica del 5 - 10% de fuerza. La solución de la substancia en solución de soda caustica (por ejemplo del 5 - 10% de fuerza) es clara y viscosa, y cuando extendida en una placa de cristal y tratada con ácido diluido o con cualquier agente de precipitación conocido
575 en la industria de la viscosa da una película clara, resistente, que



despues de lavada y secada es transparente y flexible.

Ejemplo 2.

580 El procedimiento es llevado como en el ejemplo 1, pero con la diferencia de que la refrigeración de la desmenuzadora es mantenida durante ^{soda} la reacción, así que la temperatura de la masa de reacción queda mantenida durante todo el tiempo de la reacción a 15°C. y también durante las 20 horas de reposo y que después del amasado no exceda a 15° C.

585 Las propiedades y la solubilidad del producto final son parecidas a las del producto obtenido según el ejemplo 1.

Ejemplo 3.

590 Modo de proceder como en los ejemplos 1 ó 2, con la excepción de que el lavado es llevado a cabo inmediatamente después de la fase del desmenuzado, es decir, tres horas después de la adición de sulfato di-metílico.

Ejemplo 4.

595 El procedimiento es llevado como en cualquiera de los ejemplos anteriores, pero con la diferencia de que después de terminar la reacción no es lavada la masa de reacción, sino que después de determinar su contenido de agua y NaOH, es disuelto directamente en tal cantidad de soda caustica y agua hasta dar una solución que contiene aprox. el 5 - 10% de la composición de celulosa y el 5 - 8% de NaOH, después de lo cual la solución así obtenida es (si es necesario despues de filtrada) empleada para fines técnicos, o después de haber sido diluido más con solución caustica diluida y filtrada usada para el aislamiento del éter metílico de celulosa, por ejemplo por el método descrito en el ejemplo 1.

Ejemplo 5.

605 El procedimiento es llevado como en cualquiera de los ejemplos 1-4, con la diferencia de que en vez de 600 partes de sulfato di-metílico, solo 300 partes actúan sobre la álcali-celulosa.

610 La masa de reacción lavada es soluble en solución de soda caustica diluida del 10% de fuerza con ninguno ó poco residuo solamente, así que para aislar el producto final en su estado puro por precipi-



tación de su solución se recomienda en el último caso la filtración o centrifugado de la solución.

Ejemplo 6.

El procedimiento es llevado como en el ejemplo 5, pero con la
615 excepción de que en vez de 300 partes de sulfato di-metílico se emplear
solo 100 - 200 partes. La solución de la masa de reacción cruda en solu-
ción de soda caustica del 100% de fuerza contiene una pequeña cantidad
de partículas no disueltas, así que es recomendable llevar a cabo el
aislamiento del producto puro, (si se desea) por disolución de la masa
620 de reacción en solución de soda caustica diluida, filtración y precipi-
tación como descrito en el ejemplo 5.

Ejemplo 7.

El procedimiento es llevado como en el ejemplo 1, pero con la
diferencia de que en vez de 600 partes de sulfato di-metílico se usan
625 1000 partes.

Ejemplo 8.

El procedimiento es llevado como en el ejemplo 1. pero con la
diferencia de que en vez de 600 partes de sulfato di-metílico se usan
1500 partes.

630 Si se aplica refrigeración sobre la masade reacción después de
la adición del sulfato di-metílico, la temperatura sube hasta 50 - 60°
C., pero se enfría dentro de una o dos horas a 18 - 25° C.

Ejemplo 9.

El procedimiento es llevado como en el ejemplo 6, pero con la
635 diferencia de que en vez del sulfato di-metílico se emplean 1100 partes
de sulfato di-etílico.

Ejemplo 10.

El procedimiento es llevado como en el ejemplo 6, pero con la
diferencia de que en vez de sulfato di-metílico se emplean 600 partes
640 de sulfato di-etílico.

Ejemplo 11.

El procedimiento es llevado como en el ejemplo 10, pero con la
diferencia de que en vez de 600 partes de sulfato di-etílico se emplean
300 partes.

645

Ejemplo 12.



El procedimiento es llevado como en el ejemplo 10, pero con la diferencia de que en vez de sulfato di-etílico se emplea una mezcla de 100 - 200 partes de sulfato di-metílico con 100 partes de sulfato di-etílico para producir un éter mezclado. Este resultado puede ser alcanzado también haciendo actuar dos otros agentes alquilantes diferentes en los grupos alquil- contenidos, sobre álcali-celulosa, en dos o tres fases consecutivas, por ejemplo adicionando 100 - 300 partes de sulfato di-etílico a la masa de reacción producida en cualquiera de los ejemplos 1 - 8 por la acción de sulfato di-metílico sobre álcali-celulosa, después de las primeras seis horas de desmenuzamiento (tres horas en ausencia y tres horas en presencia de sulfato di-metílico) amasando la masa de reacción con el sulfato di-etílico durante tres horas más.

En los ejemplos 9, 10, 11 y 12 la masa de reacción cruda es solamente por parte soluble en el 10% de solución de soda caústica así que en caso de desearse aislar la celulosa etílica o el éter de celulosa mezclado, en estado puro, la solución tiene que ser filtrada antes de ser precipitada.

Ejemplo 13.

Modo de proceder como en cualquiera de los ejemplos anteriores, pero con la diferencia de que antes de poner en contacto con el sulfato di-metílico o di-etílico la álcali-celulosa es madurada durante un tiempo corto, es decir de 12 - 24 horas, o durante un tiempo largo, es decir durante 24 - 60 horas a 150° C. ó 20° C.

670

Ejemplo 14.

El procedimiento es llevado como en cualquiera de los ejemplos anteriores, pero con la excepción de que antes de la adición de sulfato di-metílico o di-etílico se incorporan 20 partes de acetato de cobre disueltas en 30 partes de agua con la álcali-celulosa.

675

La álcali-celulosa empleada en cualquiera de los ejemplos 1-14 puede ser preparada también, mezclando la celulosa con un aparato mezclador adecuado, por ejemplo una máquina de amasar, una desmenuzadora, un molino pulverizador ó algo análogo con la cantidad de solución



de soda caustica que queda en la soda-celulosa después de haber si-
680 do ~~xxxx~~ prensada, pudiendo ser tratada con el di-alkil-sulfato bien
inmediatamente despues del mezclado # o después de haber estado en
reposo durante algún tiempo.

En los ejemplos anteriores, el grado de prensado de la ál-
cali-celulosa puede ser variado según se desee (por ejemplo dos, 4 ó
685 6 partes calculadas por una parte de celulosa).

En vez de celulosa blanqueado ó no blanqueada puede usar-
se un producto de conversión de celulosa que es insoluble en álcali
como material inicial (por ejemplo una celulosa que ha sido hidra-
tata ó hidrolizada por acción química, como mercerización con subsi-
690 guiente lavado, y, si es necesario secado; por la acción de un ácido
mineral fuerte; por calentamiento de un ácido mineral débil; ó por
tratamiento con un halide de zinc, o mediante un procedimiento mecá-
nico, tal como pulverización en presencia de agua ó algo análogo; o
una oxi-celulosa que no es soluble en álcalis) en resumen cualquier
695 cuerpo de la celulosa que ha sido propuesto para la fabricación de la
viscosa o celulosa-amoniaco-cobre-óxido.

En la descripción y reivindicaciones, siempre que el senti-
do lo permita, la expresión "celulosa" incluye los cuerpos de celulosa
anteriormente mencionados.

700 En los ejemplos anteriores, en vez de di-alkil-sulfato usa-
do se pueden emplear otros ésteres inorgánicos de alcoholes monovalen-
tes, por ejemplo ioduro metílico o bromuro metílico o ioduro etílico ó
ioduro ~~propílico~~.

Ejemplo 15.

705 100 partes de éter metílico ó etílico de celulosa prepara-
do según cualquiera de los ejemplos anteriores son disueltas en 900
a 1200 partes de una solución de soda caustica del 5 - 8% de fuerza
bajo agitación, amasado o algo análogo. Esta solución puede ser filtra-
da si es necesario, es distribuida en forma de una capa por medio de
710 una tolva y coagulada por cualquier baño de precipitación conocido en
el ramo de la viscosa, por ejemplo un baño compuesto de ácido sulfúri-
co una sal y una substancia ~~xxxxxx~~ orgánca tal como azúcar. La pelí-



lícula solidificada es cuidadosamente lavada con agua y secada. La película sin-fin puede ser tratada antes o después de secada con una

715 solución acuosa de glicerina (por ejemplo del 10% de fuerza) para aumentar la flexibilidad.

Ejemplo 16.

Una solución preparada como en el ejemplo 15 es llevada a presión a través de un orificio fino entrando en un baño de precipitación, como mencionado en el ejemplo 1, y el hilo solidificado formado es cuidadosamente lavado con agua y secado. El hilo artificial puede ser tratado bien en el curso de su fabricación o al terminar esta con un agente de endurecimiento, como formaldehído ó análogos.

Ejemplo 17.

725 Unamezcla de 50 partes de viscosa (preparada de la ~~xxxx~~ manera acostumbrada conteniendo del 8 - 10% por peso de celulosa) y 50 partes de una solución de un éter metílico ó etílico de celulosa preparada como en el ejemplo 15, es hilada a hilo artificial, como descrito en el ejemplo 16.

730 Ejemplo 18.

Modo de proceder como en los ejemplos 16 ó 17, pero con la diferencia de que se usa como baño de precipitación ácido sulfúrico del 30 - 70% de fuerza, siendo llevado el hilado como descrito en ~~ma~~ solicitud de patente número 274.521.

735 Ejemplo 19.

Un género tejido, tal como género de algodón es provisto mediante una máquina adecuada, tal como una máquina rellenadora ó una máquina esparcedora de una ó más capas de una solución preparada como en los ejemplos 15 ó 17, siendo secado después. (Si se da más de una 740 capa es deseable secar el material después de aplicar cada capa). Después de haber secado el material y, si se desea, ~~xxxxxx~~ expuesto a vapor durante corto tiempo, es introducido en un baño de precipitación como mencionado en el ejemplo 15 ó 18, siendo lavado después y secado. El material textil puede ser tratado antes o después de secado con un 745 agente de ablandamiento, tal como una solución de jabón, una solución acuosa de aceite rojo de Turquía ó una solución acuosa de glicerina.



Ejemplo 20.

El procedimiento es igual que en el ejemplo 19, con la excepción de que se adiciona a la solución un material de relleno, por ejemplo blanco de zinc, tiza china o talco.

Ejemplo 21.

El procedimiento es igual que en los ejemplos 19 ó 20, con la excepción de que se adicionan a la solución un agente de ablandamiento tal como un aceite secante o no secante ó un jabón.

755

Ejemplo 22.

El procedimiento es igual que en los ejemplos 19, 20 ó 21, con la excepción de que la solución es mezclada con una solución de almidón.

La expresión "material artificial" usada en la descripción y reivindicaciones incluye: Hilos artificiales, particularmente seda artificial, películas, capas y revestimientos de todas clases, forros para textiles, papel, cuero y análogos, encolados para hebras, pasta de libros, cuero artificial, adhesivos y cementos, placas y composiciones plásticas en general, agentes para espesar y agentes para fijar pigmentos en el estampado de los textiles y análogos.

La expresión: "hilos artificiales" significa hilos artificiales y géneros tejidos de cualquier clase, por ejemplo seda artificial, fibra corriente, algodón artificial, lana artificial, pelo artificial, y paja artificial de cualquier clase.

La expresión: "ácidos minerales fuertes" significa ácido sulfúrico de por lo menos el 35% de H_2SO_4 , preferiblemente de 45% por lo menos de H_2SO_4 y con respecto a los demás ácidos minerales, soluciones que contienen tal proporción de ácido que producen el mismo efecto en la fabricación de materiales artificiales que el dado por ácido sulfúrico que contiene por lo menos el 35% de ácido sulfúrico.

La expresión: "ácido sulfúrico fuerte" ó "ácido sulfúrico*" conteniendo por lo menos aprox. el 35% de monohidrato de ácido sulfúrico" significa ácido sulfúrico con un contenido de 35 - 98% de H_2SO_4 .

Después de describir y exponer particularmente la naturaleza de esta mi invención y de qué manera ha de ser ejecutada, reivindico:



Nota reivindicatoria.

- 1.- Procedimiento para la fabricación de composiciones de celulosa que son solubles en álcalis, pero no solubles o solo poco solubles en agua, cuyo procedimiento consiste en hacer actuar sobre celulosa, 785 sin suministro de calor adicional, uno o más agentes alquilantes en la presencia de una cantidad de álcali más pequeña que el peso de agua presente.
- 2.- Procedimiento para la fabricación de composiciones de celulosa, según el número 1, en el que se emplean como agentes alquilantes uno 790 ó más di-alkil-sulfatos.
- 3.- Procedimiento para la fabricación de composiciones de celulosa, según los números 1 y 2, en el cual se efectúa la alquilación bajo refrigeración.
- 4.- Procedimiento para la fabricación de composiciones de celulosa, 795 en el que una solución de un alquil-derivado de celulosa soluble en álcali, preparado según el procedimiento reivindicado en los números 1, 2 ó 3, es llevada al estado o forma apropiada y puesta en reacción con uno ó más agentes coagulantes.
- 5.- Procedimiento para la fabricación de composiciones de celulosa, 800 según el número 4, en el cual la solución del alquil-derivado de celulosa formada, es puesta en reacción con un agente o agentes que tiene ó tienen un efecto coagulante sobre el material formado y un efecto plastificante sobre el material recién coagulado.
- 6.- Procedimiento para la fabricación de composiciones de celulosa, 805 como reivindicado en el número 5, en el cual la solución del alquil-derivado de celulosa formada es puesta en reacción con un medio que contiene por lo menos el 35% de monohidrato de ácido sulfúrico ó una cantidad equivalente de otro ácido mineral fuerte.
- 7.- Procedimiento para la fabricación de composiciones de celulosa, 810 como reivindicado en el número 6, en el que el baño de coagulación contiene no menos del 50% y no más de aprox. el 80% de monohidrato de ácido sulfúrico.
- 8.- Procedimiento para la fabricación de composiciones de celulosa, ~~según~~ según lo reivindicado en el número 5, en el cual la solución



815 del alkil-derivado de celulosa es puesta en reacción con un agente
ó agentes que tiene o tienen un efecto coagulante sobre el material
formado y después con uno o más agentes que tienen un efecto plastifi-
cante sobre el material recién coagulado.

9.- Procedimiento para la fabricación de ~~materiales~~ composicio-
820 nes de celulosa, en forma de soluciones que pueden ser obtenidas disol-
viendo los alkil-derivados de celulosa obtenibles según lo reivindica-
do en los números & 1 - 3.

10.- Procedimiento para la fabricación de composiciones de ce-
lulosa, como alkil-derivados de celulosa disformes o en forma de ma-
825 teriales artificiales, siempre que se hayan fabricado por cualquier
procedimiento de fabricación reivindicado en cualquiera de las reivindi-
caciones anteriores, ó por cualquier procedimiento químicamente equiva-
lente de tal procedimiento de fabricación.

11.- Procedimiento para la fabricación de composiciones de ce-
830 lulosa.

Todo tal y como aparece descrito en la presente memoria.

Consta esta memoria de veinticinco hojas foliadas y escritas
por una sola cara.

Madrid, a 5 de Noviembre de 1935

Dr. Leon Lilienfeld

Lo interlineado vale.

A handwritten signature in dark ink, appearing to read "Dr. Leon Lilienfeld". The signature is written in a cursive style and is positioned below the typed name.