

188472

PATENTE DE INVENCION

Er. 14.934/48.

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

1° JUN.



188472

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento de fabricación de acetato de celulosa"

SOLICITANTES: COURTAULDS LIMITED, domiciliados en
16, St.Martin's-le-Grand, LONDRES,
Inglaterra.

Este invento se refiere a la fabricación de acetato de celulosa.

- En la fabricación de acetato de celulosa secundario, o sea, acetato de celulosa no acetilado por completo y soluble en acetona, es un procedimiento corriente el acetilar primero la celulosa para formar triacetato de celulosa primario, insoluble en acetona, e hidrolizar luego el triacetato primario, para eliminar una proporción de grupos acetilo, a fin de obtener un producto soluble en acetona.
- 5.
10. En esta memoria, la expresión "triacetato de celulosa" se emplea para indicar un acetato de celulosa con un contenido de acetilo, calculado como ácido acético, de 61,5% por lo menos. En el procedimiento de solución para la fabricación de



15. acetato de celulosa secundario, las etapas de acetilación y de hidrólisis se realizan, ambas, con el acetato de celulosa en la fase líquida. Sin embargo, es bien sabido que este procedimiento dá lugar a un grado apreciable de despolimerización de la celulosa.

20. De acuerdo con otro procedimiento conocido, corrientemente denominado procedimiento "fibroso" o "no disolvente", la celulosa se acetila en **condiciones** tales que, durante la acetilación, se conserva la estructura fibrosa de la celulosa. Este procedimiento tiene la ventaja de que el grado de despolimerización es mucho menor que en el proceso de solución, pero proporciona solamente productos acetilados por completo o, más generalmente, mezclas de celulosa completamente acetilada, o sea, triacetato de celulosa, con celulosa sin reaccionar. Para obtener, por hidrólisis, acetatos de celulosa secundarios, uniformes, partiendo de estos triacetatos de celulosa fibrosos, es necesario realizar la hidrólisis en solución, ya que la hidrólisis del triacetato en suspensión dá lugar a productos faltos de uniformidad y sin valor comercial. El disolvente o mezcla de disolventes que se emplea para disolver el triacetato de celulosa, ha de tener las características siguientes:

35. (a) Ha de ser un disolvente eficiente del triacetato de celulosa.
- (b) Ha de ser un disolvente eficiente del acetato de celulosa secundario resultante, y
40. (c) Ha de ser susceptible de tolerar en una fase cantidades suficientes de los reactivos "polares" que se usan para realizar la hidrólisis.

La memoria de la solicitud de patente inglesa nº 369215 describe un procedimiento para la fabricación de acetato de celulosa, que comprende la etapa de hidrolizar triacetato de

45.



celulosa fibroso o precipitado, en presencia de una mezcla disolvente de un ácido orgánico, por ejemplo ácido acético, y cloruro de metileno; dicha memoria indica que, a una temperatura de 50° C. aproximadamente, se comprobará que

50. el triacetato de celulosa se ha hidrolizado para su solubilidad en acetona, después de un periodo de 18 a 24 horas.

Este invento tiene por objeto proporcionar un procedimiento perfeccionado para preparar acetatos secundarios de propiedades mejoradas, partiendo de triacetato de celulosa fibroso.

55.

De acuerdo con este invento, un procedimiento para la obtención de acetato de celulosa secundario, comprende el usar un triacetato de celulosa primario con un contenido de acetilo, calculado en forma de ácido acético, de 61,5% como

60. mínimo, y que se ha preparado acetilando celulosa en condiciones que conserven su estructura fibrosa; el disolver este triacetato de celulosa primario en una mezcla de ácido acético y cloruro de metileno que contenga, por lo menos, 40 partes en volumen de ácido acético y, como mínimo, 40 partes

65. en volumen de cloruro de metileno, por 100 partes en volumen de la mezcla; el hidrolizar la solución obtenida, a una temperatura no inferior a 45° C., hasta que el contenido de acetilo del triacetato de celulosa se haya reducido a un valor tal que el acetato de celulosa se transforme en soluble

70. en acetona, y el precipitar de la solución el acetato de celulosa secundario así formado.

Este invento emplea un disolvente mezclado constituido por ácido acético y cloruro de metileno; un límite inferior de la proporción de cloruro de metileno, está fijado por la

75. solubilidad del triacetato; un límite superior de la proporción de cloruro de metileno, lo fija la solubilidad del agua y del catalizador empleado para realizar la hidrólisis, en el



80. disolvente mezclado. Se ha comprobado que los disolventes mezclados que contengan de 40 a 60 partes en volumen de cloruro de metileno y de 60 a 40 partes de ácido acético, resultan adecuados; la mezcla disolvente preferida es la que contiene partes iguales en volumen de cloruro de metileno y de ácido acético, a la vez.

85. La concentración del triacetato de celulosa, no es taxativa, y se han empleado con éxito concentraciones comprendidas entre 10 y 20% en peso.

90. La hidrólisis del triacetato de celulosa fibroso, en solución, puede realizarse del modo corriente por la adición de agua y del catalizador hidrolizante, tal como ácido sulfúrico, ácido perclórico y mezclas de ambos; las proporciones adecuadas para emplear en la aplicación práctica del procedimiento de este invento, son de 4 a 8% aproximadamente de agua y alrededor de 0,2 % ^{a 2,0%} de ácido sobre la base del peso de la solución a hidrolizar. El orden de temperaturas preferido
95. para la etapa de hidrólisis, es de 50 a 60° C., dado que en este intervalo la despolimerización del acetato de celulosa no es muy acusada. Las temperaturas superiores a 70° C. dan lugar a una despolimerización apreciable de la celulosa y son, por tanto, inconvenientes.

100. Al aplicar a la práctica el procedimiento a que este invento se refiere, es conveniente realizar la hidrólisis en condiciones tales que permanezca prácticamente invariable la proporción de cloruro de metileno con respecto al ácido acético. La etapa de hidrólisis puede por tanto llevarse a
105. cabo en un depósito cerrado en el que la solución se agita continuamente; como variante, puede utilizarse una vasija provista de un condensador de reflujo y de un agitador. Dado que las soluciones acuosas y calientes cloruro de etileno/ácido acético tienden a corroer el acero inoxidable,



110. la vasija de reacción se construye preferentemente de cobre.

Por medio del procedimiento de este invento, el tiempo necesario para realizar la hidrólisis es, en general, de 4 a 6 horas aproximadamente. Además de la operación de hidrolización más rápida, el procedimiento de este invento da

115. origen a acetatos de celulosa secundarios uniformes de peso molecular más elevado que los obtenidos por procedimientos existentes y también pueden obtenerse acetatos de celulosa secundarios de valor comercial, partiendo de pulpas de madera de grano inferior, que hasta ahora se habían considerado

120. inadecuadas para la acetilación.

Este invento se aclara por los Ejemplos siguientes en los que, de no indicarse lo contrario, las partes y porcentajes son en peso. Las fluideces de la celulosa se determinaron por el ensayo normal con cupramonio, empleando una solu-

125. ción al 1% de la celulosa en cupramonio. Este ensayo se describe y discute en el informe titulado "La viscosidad de las soluciones de celulosa" publicado en 1932 por el Departamento de Investigación Científica Industrial de Gran Bretaña.

130. EJEMPLO 1.- Se preparó un triacetato de celulosa fibroso del modo siguiente:

Se trataron previamente 100 partes de borra de algodón, durante 3 horas a 20° C., con 40 partes de ácido acético glacial. Se añadió a la borra previamente tratada una

135. solución de acetilación constituida por 650 partes de anhídrido acético, 2000 partes de tetracloruro de carbono, 1,8 partes de ácido sulfúrico y 0,25 parte de ácido perclórico acuoso al 70%, y la mezcla se dejó reposar durante 6 horas a 25° C. para realizar la acetilación. A continuación se añadió, a

140. 25° C. una solución al 5% de acetato sódico en una mezcla de 40 partes de ácido acético y 60 partes de tetracloruro de



carbono, en cantidad superior a la requerida para neutralizar ambos catalizadores ácidos. El acetato de celulosa fibroso se separó a continuación por centrifugación y el producto se lavó con agua y se secó. El producto obtenido tenía un contenido de acetilo de 62,00% y una fluidez de 14,57.

El triacetato de celulosa fibroso, se hidrolizó del modo siguiente:

El triacetato se disolvió en una mezcla de 50 volúmenes de ácido acético y 50 volúmenes de cloruro de metileno para formar una solución al 15%. A continuación se colocó la solución en una vasija de mezcla, construida de cobre, y se añadieron 0,81% de ácido sulfúrico y 5% de agua, calculados con respecto al peso de la solución. Luego se agitó suavemente toda la solución durante 4-1/2 horas a 50° C. para realizar la hidrólisis y al final de este periodo se interrumpió la hidrólisis añadiendo suficiente solución acuosa de acetato sódico al 40%, para neutralizar el ácido sulfúrico. Luego se añadió a la solución un exceso de agua para precipitar el acetato de celulosa secundario que se centrifugó, lavó y secó. El producto era soluble en acetona, tenía un contenido de acetilo de 54,8% y una fluidez de 17,2. La cifra de fluidez demuestra que la celulosa solo se había degradado en pequeña proporción.

El producto se disolvió en acetona y se hiló en seco del modo corriente para producir una hebra de 140 denier y 65 filamentos de las siguientes propiedades:

Tenacidad: En seco 1,54 gramos/denier
En húmedo 1,03 " "

170. Dilatación: En seco 24,6%
En húmedo 32,3%

Una hebra de 140 denier y 28 filamentos preparada de modo análogo, tenía las propiedades siguientes:

Tenacidad: En seco 1,45 gramos/denier
En húmedo 1,00 " "

7 -

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

188472



175.

Dilatación: En seco 30,9%
En húmedo 42,7%

EJEMPLO 2.- Se preparó del modo siguiente un triacetato de celulosa fibroso partiendo de pulpa de madera de grado elevado (95% de alfa-celulosa).

180.

Se trataron previamente, a 25° C. durante 4 horas con 40 partes de ácido acético glacial, 100 partes de la pulpa de madera. La pulpa previamente tratada se acetiló luego añadiendo una solución constituida por 650 partes de anhídrido acético, 2000 partes de tetracloruro de

185.

carbono, 2,35 partes de ácido sulfúrico y 0,4 parte de ácido perclórico acuoso al 70% y dejando reposar la mezcla durante 18 horas a 25° C. A continuación se interrumpió la acetilación y el acetato de celulosa fibroso se separó como se describe en el Ejemplo 1. El producto obtenido

190.

tenía una proporción de acetilo de 62,41% y una fluidez de 25,22.

El triacetato de celulosa fibroso, se hidrólizó a continuación, del modo siguiente:

El triacetato se disolvió en una mezcla de 50 volúmenes de ácido acético y 50 volúmenes de cloruro de metileno, para formar una solución al 15%. La solución se colocó en una vasija para mezcla, construida de cobre, y se añadieron 0,81% de ácido sulfúrico y 5% de agua, calculados con respecto al peso de la solución. Toda la solución se agitó

200.

luego suavemente durante 4-1/2 horas a 55° C. para realizar la hidrólisis que se interrumpió al cabo de este tiempo, separándose el acetato de celulosa secundario, tal como se desprende de lo descrito en el Ejemplo 1.

205.

El acetato de celulosa secundario obtenido, era soluble en acetona, tenía un valor o proporción de acetilo de 55,0 y una fluidez de 29,14. También en este Ejemplo se había

188472,

11° JUN



desarrollado muy poca degradación del ester de celulosa durante el curso de la hidrólisis.

210. El producto se disolvió en acetona y se hiló en seco para formar una hebra de 140 denier y 65 filamentos, de las propiedades siguientes:

Tenacidad: En seco 1,20 gramos/denier
En húmedo 0,67 " "

215. Dilatación: En seco 21,5 %
En húmedo 28,6%.

EJEMPLO 3.- Con pulpa de madera de baja calidad (85% de alfa-celulosa) se preparó triacetato de celulosa fibroso, del modo siguiente:

220. Se trataron previamente a 25° C. durante 9 horas, con 100 partes de ácido acético glacial, 100 partes de la pulpa de madera. La pulpa previamente tratada se acetiló luego añadiendo una solución constituida por 650 partes de anhídrido acético, 2000 partes de tetracloruro de carbono y 4,5 partes de ácido sulfúrico y dejando reposar la solución durante 18
225 horas a 25° C. Después de este periodo se interrumpió la acetilación y el acetato de celulosa fibroso se separó como se describe en el Ejemplo 1. El producto obtenido tenía una proporción de acetilo de 62,3% y una fluidez de 22,5.

230. El triacetato de celulosa fibroso se convirtió a continuación en acetato de celulosa secundario, como se describe en el Ejemplo 2, con la sola excepción de que el tiempo de hidrólisis fué de 5 horas. El acetato de celulosa secundario obtenido era soluble en acetona y tenía una proporción de acetilo de 55,2% y una fluidez de 24,8.

235. El producto se hiló en seco, partiendo de una solución de acetona, para obtener una hebra de 140 denier y 28 filamentos, de las propiedades siguientes:

Tenacidad: En seco 1,26 gramos/denier
En húmedo 0,80 " "



240. Dilatación: En seco 26%
En húmedo 34%

Así, pues, el procedimiento descrito proporcionó un acetato de celulosa secundario, comercialmente satisfactorio, partiendo de una pulpa que corrientemente no se considera adecuada para emplearla en procedimientos de solución.

N O T A

250. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la **práctica** debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no altere su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Inglaterra con fecha 2 de junio de 1948, bajo el nº 14.934, **acogiéndose**, por lo tanto, a los beneficios que conceden los
255. Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención, por 20 años en España: "Procedimiento de fabricación de acetato de celulosa"; caracterizándose por lo siguiente:
260. 1ª.- Procedimiento de fabricación de acetato de celulosa caracterizado por usarse un triacetato de celulosa primario que tiene un contenido de acetilo, calculado en forma de ácido acético, de 61,5% como mínimo y que se ha preparado acetilando celulosa en condiciones que conserven su estructura fibrosa;
265. por disolverse este triacetato de celulosa primario en una mezcla disolvente de ácido acético y cloruro de metileno que contenga, por lo menos, 40 partes en volumen de ácido acético y, como mínimo, 40 partes en volumen de cloruro de metileno, por 100 partes en volumen de la mezcla;
270. por hidrolizar la solución obtenida, a una temperatura no



inferior a 45° C., hasta que el contenido de acetilo del triacetato de celulosa se haya reducido a un valor tal que el acetato de celulosa se transforme en soluble en acetona, y por precipitarse de la solución el acetato de celulosa secundario así formado.

275.

2°.= Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla disolvente empleada contiene partes iguales en volumen, de ácido acético y de cloruro de metileno, a la vez.

280.

3°.= Procedimiento según lo especificado en las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque la etapa de hidrólisis se realiza a una temperatura comprendida entre 50 y 60° C.

285.

4°.= Procedimiento según lo especificado en las reivindicaciones 1ª . 2ª o 3ª, caracterizado porque la etapa de hidrólisis se realiza en condiciones tales que la proporción de ácido acético con respecto al cloruro de metileno permanece prácticamente inalterada durante toda la hidrólisis.

290.

5°.= Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 4ª, caracterizado porque la etapa de hidrólisis se lleva a cabo en un depósito cerrado.

295.

6°.= Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado por aplicarse prácticamente tal como se ha descrito en cualquiera de los Ejemplos anteriores.

300.

7°.= Procedimiento de fabricación de acetato de celulosa, caracterizado por obtenerse acetato de celulosa preparado por el procedimiento especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

8°.= Procedimiento de fabricación de acetato de celulosa, caracterizado por obtenerse hilos, filamentos, hebras y materiales filamentosos análogos, preparados partiendo del acetato de celulosa, según lo especificado en

188472

- 11 -



la reivindicación 7ª.

405. 9ª.= Procedimiento de fabricación de acetato de celulosa; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1ª de Junio de 1949.

COURTAULDS LIMITED.

Per Poder de J. GOMEZ ACEBO