

195174

PATENTE DE INVENCION

Br. N° 28.163/49



1/2

195174

MEMORIA DESCRIPTIVA

SOBRE:

"PERFECCIONAMIENTOS EN LA OBTENCION DE HILOS DE  
ACETATO DE CELULOSA".

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

Este invento se refiere a la producción de hilos de acetato de celulosa por el procedimiento de filatura en húmedo.

- En la Memoria de la Solicitud también pendiente
5. n° 190,269/49, se describe un procedimiento para la producción de hilos de esteres y éteres de celulosa, especialmente acetato de celulosa, por expulsión de una solución del ester o éter de celulosa, a través de una boquilla, al interior de un baño acuoso coagulante que contiene acetato potásico y,
  10. con preferencia, contiene también ácido acético libre, pre-



ferentemente en cantidad comprendida entre 50 y 250 gramos de ácido acético por litro de baño. Las soluciones de acetato de celulosa empleadas en este procedimiento son, con preferencia, las soluciones acuosas de ácido acético obtenidas por el proceso de acetilación normal, después de haberse realizado el reposado y la neutralización del catalizador ácido.

20. Cuando el método descrito en la Memoria de la Solicitud nº 190,269/49 mencionada se aplica continuamente en condiciones estáticas, empleando una solución de acetato de celulosa en ácido acético acuoso, junto con, inicialmente, un baño de coagulación de acetato potásico, o bien de acetato potásico-ácido acético, la concentración de ácido acético en el baño aumenta, y disminuye en cambio la de acetato potásico. Así, pues, es conveniente rectificar el baño durante el funcionamiento continuo, eliminando de aquél el exceso de ácido acético y regulando al mismo tiempo la concentración de acetato potásico en dicho baño. Por razones económicas es también conveniente el poder llevar a cabo la recuperación del ácido acético de este modo eliminado, para usarlo ulteriormente.

35. Es conocido el recuperar el ácido acético, de sus soluciones acuosas, por destilación fraccionada, o por destilación azeotrópica, o por destilación extractiva. Dado que los puntos de ebullición del agua y del ácido acético (100°C, y 118°C. respectivamente) están muy próximos entre sí, un procedimiento de destilación fraccionada comercialmente práctico, requiere una columna destilatoria compleja y un gran gasto de energía térmica, de modo que, en general, estos procedimientos no son adecuados para recuperar el ácido acético

40.



en métodos comerciales.

La destilación azeotrópica, empleando un líquido azeotrópico tal como el acetato de etilo o el acetato de amilo, se ha utilizado comercialmente para recuperar ácido acético glacial de soluciones acuosas de ácido acético, tales como las obtenidas, por ejemplo, en la fabricación del acetato de celulosa. Sin embargo, la presencia de acetato potásico en la solución de ácido acético, se ha comprobado que da origen a dificultades, especialmente las siguientes:

50. I) - El agua no puede eliminarse por extracción y desecho del refinado, ya que éste contiene acetato potásico, de valor. Así pues, se hace preciso vaporizar todo el agua, y esto supone un elevado gasto de calor por unidad de peso de agua separada.

55. II) - En el caso de extracción del líquido del baño de filatura, el acetato potásico reduce el coeficiente de separación, de modo que en lugar de obtener la extracción o apurado completo del líquido con dos partes de acetato de etilo por cada parte de líquido acuoso de alimentación, se precisan alrededor de seis partes.

60. III) - La presencia de acetato potásico en el líquido del baño de filatura, aumenta la volatilidad relativa del agua con respecto al ácido acético, de modo que la destilación proporciona un ácido más débil que el que se obtendría si la sal fuera "neutra" o no se hallara presente. Mientras que en ausencia de la sal se obtendría un destilado con ácido acético al 20%, la evaporación del baño de filatura da por resultado un destilado con ácido acético del 10 al 12%.

65. Se ha propuesto también separar el ácido de sus soluciones acuosas por un método de destilación extractiva, por

70.



ejemplo en la Memoria de la Patente Norteamericana 2,350,256.

75. Se sabe también, ver por ejemplo las Memorias de las Patentes Alemanas n° 292,959, 391, 300 y 416,072 y de la Patente Inglesa n° 281,827, que las soluciones acuosas de ácido acético pueden concentrarse formando un compuesto doble, insoluble, de acetato potásico y ácido acético, separando este compuesto doble y destilando luego del mismo el ácido acético.

80. El objeto de este invento es proporcionar un procedimiento económico para conservar los productos químicos empleados, manteniendo a la vez prácticamente constantes las condiciones de filatura, al aplicar el método descrito en la Memoria de la Solicitud n° 190,269/49, utilizando como solución de filatura una solución de acetato de celulosa en ácido acético acuoso.

85. De acuerdo con este invento, en un procedimiento para la obtención de hilos de acetato de celulosa, expulsando una solución de acetato de celulosa en ácido acético acuoso al interior de un baño coagulante acuoso que contiene, a la vez, acetato potásico y ácido acético, el exceso de ácido acético -procedente de la solución de filatura- que se acumula en el baño, se recupera retirando parte del baño coagulante, precipitando del baño así extraído un compuesto doble de ácido acético y acetato potásico ( $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COOK}$ ), y

90. calentando luego el compuesto doble para disociarlo prácticamente en ácido acético y acetato potásico.

95. Antes de precipitar el compuesto doble, es muy conveniente que el contenido de acetato potásico del baño sea suficiente para garantizar que, prácticamente, se eliminará en forma de compuesto doble todo el ácido acético del

100.



baño extraído y, para este objeto, puede graduarse el contenido de acetato potásico, por ejemplo añadiendo acetato potásico sólido y calentando para dar lugar a la disolución de la sal añadida.

105. En una forma preferida de este invento, se recupera el exceso de ácido acético -procedente de la solución de filatura- que se acumula en el baño y, simultáneamente se mantiene prácticamente constante la concentración del acetato potásico en el baño coagulante, por el siguiente ciclo de operaciones.

(a) - se retira parte del coagulante, bien intermitentemente o bien de modo continuo;

115. (b) - con el líquido del baño así retirado, se mezcla acetato potásico sólido suficiente para saturar la solución y, además, para proporcionar una cantidad de la sal -no disuelta- que sea prácticamente el equivalente molecular de la cantidad de ácido acético, presente en el baño;

(c) - se calienta la mezcla así obtenida, para llevar a cabo la disolución del acetato potásico sólido;

120. (d) - se enfría la solución obtenida, con objeto de precipitar compuesto doble, bruto, de ácido acético-acetato potásico, eliminando así, prácticamente, todo el ácido acético de la solución;

125. (e) - la sal doble bruta, se separa del líquido madre;

(f) - se calienta la sal doble, para desplazar el ácido acético, que de este modo se recupera para nuevo uso, y con objeto de que quede un residuo que contiene acetato potásico o está constituido por este cuerpo;

130. (g) - el líquido madre de (e) se divide en dos par-



195174

tes (I) y (II); una de las cuales contiene acetato potásico en cantidad igual a la que se hallaba presente en el baño coagulante extraído;

135. (h) - la parte I, después de regular su concentración, se devuelve al baño coagulante, para conservar su concentración de acetato potásico; y

(i) - la parte II se evapora, para obtener una nueva cantidad de acetato potásico sólido que, junto con el residuo de (f) queda disponible para su adición al baño extraído, en la etapa (b) del procedimiento.

140. En una forma preferida de este invento, el proceso cíclico se realiza en una serie de operaciones que comprende las etapas (a) a (i) descritas en el párrafo anterior, empleando los recipientes que funcionan alternativamente como mezclador en el que se lleva a cabo la etapa (b) y como evaporador en el que se desarrolla la evaporación de la segunda parte del líquido madre, descrita en la etapa (g). El acetato potásico fundido que se forma en la etapa de descomposición (f), se introduce también en el recipiente que entonces funciona como evaporador, de modo que, dado que éste contiene ya el acetato potásico de la etapa (g). en el recipiente que en el ciclo inmediato ha de funcionar como mezclador se encuentra ya el acetato potásico necesario para la etapa (b) de dicho ciclo inmediato siguiente.

150. En una forma de este invento, durante la etapa (c) de calefacción se evapora parte del agua que se halla presente, de modo que la solución se concentra antes de la etapa (d) de enfriamiento.

155. Empleando condiciones determinadas de filatura, es posible eliminar las etapas (b) y (c) antes descritas y pro-



- ceder extrayendo parte del baño coagulante, continua o intermitentemente, y enfriándolo directamente para precipitar el compuesto doble de ácido acético y acetato potásico. Normalmente, esta modificación sólo es posible cuando
165. la cantidad de ácido acético del baño de filatura es pequeña, corrientemente no superior a 50 gramos por litro, y la cantidad de acetato potásico retirada de la solución, al enfriar, es suficiente para eliminar, prácticamente, todo el ácido acético de la solución. En general, se prefiere
170. incluir las etapas (b) y (c) en el proceso, a fin de evitar la necesidad de aparatos refrigeradores.

- El ácido acético del compuesto doble ácido acético-acetato potásico, puede recuperarse en la etapa de evaporación (f), calentando los cristales a la presión atmosférica
175. y separando por destilación el ácido acético junto con el agua asociada con aquellos; la temperatura, durante esta destilación, varía desde alrededor de 120°C., a la que los cristales funden, hasta 297°C., punto de fusión del acetato potásico y, durante todo el proceso de destilación, el material calentado se encuentra en forma líquida. Sin embargo,
180. no es necesario completar la descomposición del compuesto doble y recuperar así todo el ácido aprovechable; solo puede recuperarse una gran parte del mismo, y luego se añade al baño coagulante extraído el material fundido residual,
185. constituido principalmente por acetato potásico, para realizar la etapa (b) del ciclo, Por este procedimiento, la temperatura de destilación puede regularse entre los límites más económicos y prácticos, por ejemplo de 120°C. a 200°C.

190. En otro método de llevar a cabo la etapa de

12



195174

- evaporación (f), el doble compuesto de ácido acético-acetato potásico puede descomponerse directamente en sus dos compuestos constituyentes, calentando el compuesto doble en una vasija cerrada, a una temperatura, por ejemplo, de 200° a 250°
195. e inyectando luego el compuesto calentado en una cámara que contenga aire a presión reducida y provista de un condensador. En estas condiciones, el compuesto doble se descompone, en la práctica instantáneamente, en la cámara con vacío parcial, los vapores de ácido acético y del agua residual penetran en el condensador, y el acetato potásico sólido se reúne o acumula en la cámara en vacío parcial. La descomposición de la sal doble calentada, puede realizarse también disponiendo rodillos calentados en el interior de la cámara sometida a vacío parcial, haciendo pasar los cristales fundidos por encima de los rodillos y luego quitando de los rodillos, por rascado, la capa adherida de acetato potásico.
- 200.
- 205.

Este invento se aclara por el ejemplo siguiente en el que se hace referencia al dibujo adjunto, que representa un esquema de circulación del proceso. Las partes y porcentajes, son en peso.

210.

EJEMPLO -

- Se expulsó al interior de un baño coagulante que contenía 15% de ácido acético, 40% de acetato potásico y 45% de agua, y se hallaba a la temperatura de 30°C., una solución de acetato de celulosa en ácido acético acuoso,
215. preparada como se describe en el Ejemplo 1 de la Memoria de la Solicitud pendiente nº 190,269/49. El baño coagulante se rectificó, durante la filatura, por un proceso constituido por el ciclo siguiente, representado en el dibujo con líneas
220. continuas:



225. (I) - Se extrajeron 742 partes del bafio coagulante y se pasaron a un mezclador (A); este bafio extraído, contenía 111 partes de ácido acético, 297 partes de acetato potásico y 334 partes de agua. El mezclador (A) contenía ya 400 partes de acetato potásico, 7 partes de ácido acético y 23 partes de agua, procedentes del ciclo anterior, descrito en la etapa (VIII) más adelante.

230. (II) - La mezcla que se encontraba en el mezclador (A) se calentó a 90°C. para disolver el acetato potásico.

(III) - La solución caliente a 90°C. que contenía 118 partes de ácido acético, 697 partes de acetato potásico y 357 partes de agua, se pasó del mezclador (A) a un cristallizador en el que se enfrió a 25°C. y se separó un compuesto doble, bruto y cristalino de ácido acético-acetato potásico.

235. (IV) - La mezcla del cristallizador, se pasó a una centrífuga para separar los cristales y el líquido madre; la centrifugación proporcionó 812 partes de filtrado, constituido por 13 partes de ácido acético, 482 partes de acetato potásico y 317 partes de agua, y 360 partes de cristales húmedos, cuya composición era, 105 partes de ácido acético, 215 partes de acetato potásico y 40 partes de agua.

240. (V) - El líquido madre se dividió en las partes (I) y (II). El peso de la parte (I) separada (495 partes), contenía 297 partes de acetato potásico, es decir, la misma cantidad que se hallaba presente en el líquido coagulante extraído (ver etapa (I)), junto con 9 partes de ácido acético y 189 partes de agua. La parte (I) se hizo pasar al interior de un depósito de dilución, en el que se añadieron 107 partes de ácido al 2%, obtenido de la parte (II), en la etapa (VI), como se describe a continuación, junto con 105 partes de agua.

245.

250.



112-NOV

Esta mezcla se hizo retornar luego al baño coagulante.

255. (VI) - La parte (II) del líquido madre, constituida por 317 partes, se introdujo en un mezclador (B) y se calentó. Por destilación se desprendieron 107 partes de un ácido acético acuoso débil, que contenía 2 partes de ácido por 105 partes de agua, y se utilizaron en la etapa (V) quedando en el mezclador (B) un residuo (210 partes) constituido por 2 partes de ácido acético, 185 partes de acetato potásico y 23 partes de agua.

260. (VII) - Los cristales separados (360 partes) de la etapa (IV), constituidos principalmente por el compuesto complejo ácido acético-acetato potásico, se hicieron pasar al interior de una vasija de descomposición, calentada aproximadamente a 320°C., en la que el compuesto complejo se descompuso en sus componentes. De los vapores que salían de la vasija, se condensó una solución acuosa de ácido acético; el condensado estaba constituido por 100 partes de ácido acético y 40 partes de agua, y se introdujo en una vasija de almacenamiento para concentrarlo y utilizarlo en la preparación de la solución de filatura del acetato de celulosa.

270. (VIII) - El residuo fundido (220 partes) de la vasija de descomposición, consistente en 215 partes de acetato potásico y 5 partes de ácido acético, se introdujo en el mezclador (B) para unirse al residuo de la etapa (VI) a fin de obtener una mezcla conteniendo 400 partes de acetato potásico, dispuesta para la etapa (I) del ciclo siguiente.

275. Para el ciclo inmediato, se introdujeron en el mezclador (B) 742 partes del baño coagulante y se repitió el proceso antes descrito, con la sola excepción de que se intercambiaron los mezcladores (A) y (B). El diagrama de

280.



circulación para este ciclo inmediato, se representa en líneas de trazos en el dibujo.

- N O T A -

285. 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 alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Inglaterra con fecha 3 de Noviembre de 1949, bajo el N<sup>o</sup> 28.163, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PERFECCIONAMIENTOS EN LA OBTENCION DE HILOS DE ACETATO DE CELULOSA";

295. caracterizándose por lo siguiente:

1<sup>a</sup> - Perfeccionamientos en la obtención de hilos de acetato de celulosa, caracterizados por un procedimiento para la producción de los mismos expulsando una solución de acetato de celulosa en ácido acético, acuoso, al interior de un baño coagulante acuoso que contiene, a la vez, acetato potásico y ácido acético, en el que el exceso de ácido acético, procedente de la solución de filatura, que se acumula en el baño, se recupera extrayendo parte del baño, bien continuamente o bien de modo intermitente, precipitando del baño así extraído un compuesto doble de ácido acético y acetato potásico ( $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COOK}$ ), y calentando a continuación el compuesto doble para disociarlo prácticamente en ácido acético y acetato potásico.

300.

305.

310. 2<sup>a</sup> - Perfeccionamientos, según lo especificado en



- la reivindicación primera, caracterizados por añadirse acetato potásico sólido al baño extraído, en cantidad suficiente para saturar la solución y, además, para proporcionar una cantidad no disuelta que es, prácticamente, el equivalente molecular del ácido acético presente en el baño extraído;
315. la mezcla así obtenida se calienta para realizar la disolución del acetato potásico sólido, y la solución que así se obtiene se enfría para precipitar el compuesto doble ácido acético-acetato potásico.
320. 3º - Perfeccionamientos en la obtención de hilos de acetato de celulosa, caracterizados por un procedimiento para la producción de los mismos expulsando una solución de acetato de celulosa en ácido acético acuoso, al interior de un baño coagulante acuoso que contiene acetato potásico y
325. ácido acético, y en el que se recupera el ácido acético en exceso, procedente de la solución de filatura, que se acumula en el baño y, simultáneamente la concentración de acetato potásico del baño se mantiene prácticamente constante por un ciclo que comprende las etapas siguientes:
330. (a) extracción de parte del baño coagulante;
- (b) mezcla de acetato potásico suficiente, con el baño así extraído, para saturar la solución y, además, para proporcionar una cantidad, no disuelta, de la sal, que es prácticamente el equivalente molecular de la cantidad de
335. ácido acético que se halle presente en el baño;
- (c) calefacción de la mezcla así obtenida, para llevar a cabo la disolución del acetato potásico sólido;
- (d) enfriamiento de la solución obtenida, para precipitar compuesto doble, bruto, ácido acético-acetato potásico y eliminar así prácticamente todo el ácido acético de
- 340.



la solución;

(e) separación de la sal doble, bruta, del líquido madre;

345. (f) calefacción de la sal doble para desprender ácido acético, que de este modo se recupera para nuevo empleo, y para dejar un residuo que contiene acetato potásico o está constituido por éste;

350. (g) división del líquido madre en dos partes (I y II); la parte (I) contiene la misma cantidad de acetato potásico que contenía el baño coagulante extraído;

(h) regulación de la concentración de la parte (I) y retorno de ésta al baño coagulante, y

355. (i) evaporación de la parte (II) para obtener una nueva cantidad de acetato potásico sólido que, junto con el residuo de (f) queda disponible para añadir al baño extraído, en la etapa (b) del proceso.

360. 4<sup>a</sup> - Perfeccionamientos, según lo especificado en la reivindicación 3<sup>a</sup>, caracterizados por usarse dos recipientes que funcionan alternativamente como mezclador en el que se lleva a cabo la etapa (b), y como evaporador en el que se realiza la evaporación de la parte (II) del líquido madre (etapa g), y el acetato potásico fundido que se forma en la etapa (f) de descomposición se introduce en la vasija que en aquel momento funciona como evaporador, de tal modo que, dado que éste contiene entonces el acetato potásico procedente de la etapa (g), el recipiente que ha de funcionar como mezclador en el ciclo inmediato, se encuentra ya presente el acetato potásico necesario para la etapa (b) del ciclo siguiente.

370. 5<sup>a</sup> - Perfeccionamientos, según lo especificado en



375. cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el compuesto doble se disocia calentando a presión atmosférica de tal modo que se destila el ácido acético junto con cualquier cantidad de agua asociada con los cristales.

6ª - Perfeccionamientos, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizados por aplicarse prácticamente tal como se ha descrito en el Ejemplo anterior.

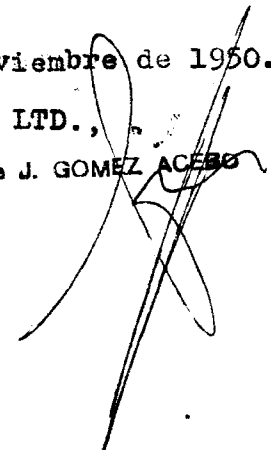
380. 7ª - Perfeccionamientos en la obtención de hilos de acetato de celulosa; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria y representado en el dibujo que se acompaña.

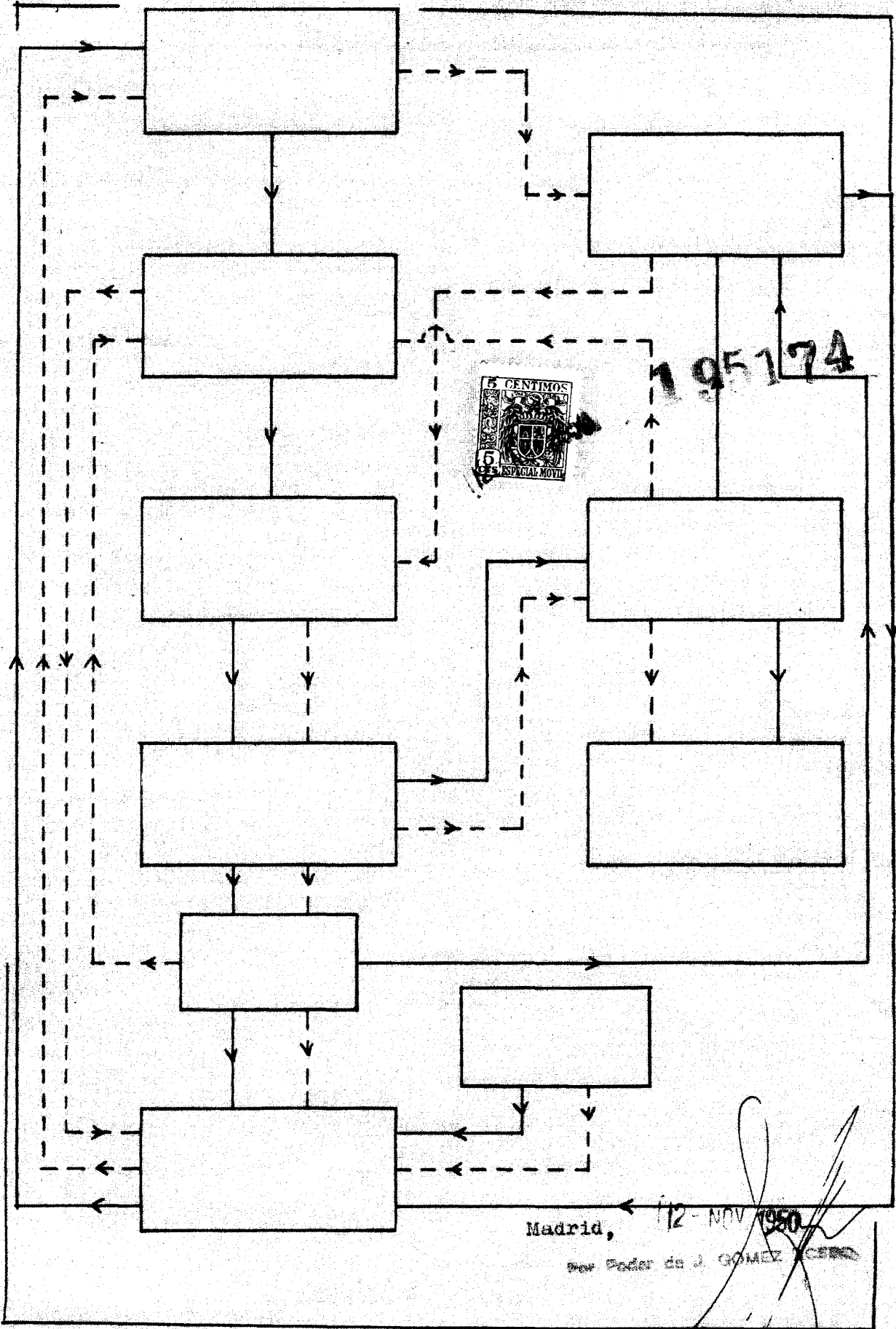
Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 2 de Noviembre de 1950.

COURTAULDS LTD.,

Per Peder de J. GOMEZ ACEBO





195174

Madrid, 12 - NOV 1950  
Por Poder de J. GOMEZ

A large, stylized handwritten signature or scribble in the bottom right corner of the page.