

20 1 2 4 1

PATENTE DE INVENCION

Br.321/51.



M E M O R I A D E S C R I P T I V A

sobre:

"Procedimiento de obtención de triésteres de celulosa".

=====

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

=====

Este invento se refiere a la obtención de triésteres de celulosa.

Es sabido (ver por ejemplo la memoria de la patente inglesa nº 280.493, que la celulosa en forma fibrosa puede esterificarse, conservando empero su estructura fibrosa, tratando las fibras con una solución esterificante que comprenda un anhídrido de ácido graso, un catalizador de esterificación y un disolvente o una mezcla disolvente inertes, o sea un disolvente o una mezcla disolvente miscibles con el anhídrido y el catalizador, pero que no disuelvan la celulosa ni su

5.

10.



triéster.

- Se ha propuesto también, por ejemplo en la memoria de la patente francesa nº 929.968 obtener ésteres de celulosa en forma fibrosa, tratando una masa de celulosa, estacionaria o en reposo, con un líquido esterificante que se hace pasar a través de la masa mencionada/corrientemente después de tratar la celulosa con un ácido graso. Al aplicar ese procedimiento haciendo pasar una solución esterificante a través de una capa o lecho de celulosa en reposo, se desarrolla una reacción inmediata, en la que se desprende una gran cantidad de calor, que se cree procede de una reacción inicial entre el anhídrido del ácido y el agua que se halla presente en forma de humedad de la celulosa. Para la obtención de triacetato de celulosa de calidad elevada, es conveniente que este calor inicial de reacción se elimine antes de empezar la reacción de acetilación, ya que, en caso contrario, es más difícil controlar la temperatura y se obtiene un producto deficiente, de viscosidad y homogeneidad variables. Al practicar la esterificación en pequeña escala, puede ser posible controlar este calor inicial por medio de cambiadores de calor adecuados, pero estos métodos de control, por esencia, resultan inadecuados para su aplicación en escala comercial. En la memoria de la patente norteamericana nº 2.033.716 se ha propuesto preparar ésteres de celulosa uniformes, de tipo fibroso, empleando cantidades relativamente grandes de reactivos, pero este método de control del calor inicial de reacción es, en general, antieconómico.

El objeto de este invento es regular, económicamente, el calor inicial de reacción.

40. De acuerdo con este invento, un procedimiento para



- la obtención de triésteres de celulosa, comprende el preparar un lecho estático o fijo de celulosa previamente tratada con el ácido graso adecuado; el hacer pasar de modo continuo a través del lecho citado de material celulósico, un líquido
45. que contenga un anhídrido de ácido graso y un disolvente o mezcla disolvente inertes y que no contienen catalizador de esterificación, o contienen solo una parte de la cantidad necesaria para la esterificación, en condiciones tales que se conserve la forma fibrosa de la celulosa; el añadir a con-
50. tinuación, al líquido en circulación, todo el catalizador o la cantidad restante, y el hacer pasar el líquido de esterificación así formado, a través de la capa de material celulósico, hasta que la celulosa se haya convertido, prácticamente, en un triéster de celulosa.
55. En una forma de este invento, el líquido circulante inicial no contiene catalizador, de modo que el líquido que solo contiene el anhídrido de ácido y el no-disolvente, elimina toda o la mayor parte del agua presente en la celulosa como humedad, y luego se introduce el catalizador en el líquido
60. circulante, en un punto separado de la celulosa, y el líquido formado se hace circular a continuación por un circuito que contiene un cambiador de calor, pero que no incluye el reactor, con lo cual la reacción altamente exotérmica entre el agua y el anhídrido se realiza en ausencia de la celulosa,
65. una vez terminada esta reacción, se hace circular el líquido por el reactor o depósito de reacción, para llevar a cabo la esterificación.
- En otra forma, sin embargo, el procedimiento de acuerdo con este invento, comprende el preparar una capa
70. fija de celulosa, previamente tratada con el ácido graso



apropiado; el hacer circular, a través de la capa de celulosa, un líquido formado por un anhídrido de ácido graso y por un disolvente o mezcla disolvente inertes; el añadir un catalizador de esterificación al líquido circulante, en un punto

75. alejado de la capa de material celulósico, para que la reacción se inicie entre el agua extraída de la celulosa y el anhídrido; el eliminar del líquido en circulación, mientras se mantiene fuera de contacto con el material celulósico, el calor de reacción resultante, y el hacer pasar luego el
80. líquido de esterificación resultante a través del material celulósico hasta que la celulosa se haya convertido, prácticamente en un triéster de celulosa.

En otra forma de este invento, el líquido circulante contiene una parte, por ejemplo de 10 a 30% , con preferencia

85. de 20 a 25% del catalizador, y este líquido se hace circular hasta que se ha terminado la primitiva reacción agua/anhídrido. El resto del catalizador se añade luego, por ejemplo, a la vasija o depósito de acetilación, mientras el líquido circula todavía. En otra forma variante, la circulación se empieza

90. con un líquido que contiene el anhídrido de ácido y el no-disolvente, pero exento de catalizador que se añade lentamente al líquido mientras circula. El catalizador puede agregarse convenientemente durante un periodo de 15 a 30 minutos.

- En las primeras etapas de la esterificación, la fase
95. celulósica sólida se hincha o dilata, con el resultado de que la capa de material celulósico tiende a ofrecer una resistencia adicional al paso del líquido. La resistencia resultante de la capa a la circulación del líquido puede regularse por inversión de la corriente, como se describe en la memoria
100. de la patente nº 197657 de los solicitantes.



Al aplicar este invento, la capa estacionaria de material celulósico se dispone, de preferencia, en un recipiente de reacción unido a un depósito para el líquido circulante, a un cambiador de calor, a una bomba y, si se desea, a un tubo ramificado de inversión, que forma un sistema cerrado de circulación de líquido, y a una derivación acoplada de tal modo que el recipiente de reacción puede aislarse y hacerse pasar el líquido desde el cambiador de calor al depósito, a través de la derivación, a continuación a la bomba y, de nuevo, al cambiador de calor.

El tratamiento previo de la celulosa con el ácido graso adecuado, puede realizarse antes de colocar el material en el recipiente de reacción; como variante, puede prepararse la capa primero con celulosa sin tratar y llevar a cabo el tratamiento previo haciendo circular el ácido a través de aquella.

Los catalizadores apropiados para emplearse en este invento, con los ácidos sulfúrico y perclórico y las mezclas de ambos.

Este invento es aplicable, especialmente, a la obtención de triacetato de celulosa empleando ácido acético para el tratamiento previo, y anhídrido acético como anhídrido esterificador. El tetracloruro de carbono, el benceno o el tolueno son disolventes inertes adecuados para usarlos en la acetilación.

La celulosa empleada en este invento está constituida con preferencia, por virutas de pulpa de madera, como se describe en la memoria de la solicitud nº _____, de esta misma fecha, pero pueden emplearse otros tipos de celulosa, tales como borra de algodón, desperdicios del mismo, o pulpa de madera.



Este invento se aclara por los ejemplos siguientes, en los que se utilizó un sistema de circulación tal como el esquemáticamente representado en el dibujo adjunto; las partes y porcentajes son en peso.

135. EJEMPLO 1.

- Durante 8 horas se maceró en unas 7 partes de ácido acético glacial, a 35° C., 1 parte de virutas de pulpa de madera purificada, con un 7% de humedad que median, aproximadamente 2,5 x 1,25 cm. como se describe en la memoria de la solicitud nº de esta misma fecha. Luego se retiró la pulpa del ácido acético y se dejó escurrir durante 30 minutos, al cabo de los cuales tenía una proporción de ácido acético igual, aproximadamente, al doble de su peso. La pulpa previamente tratada se trasladó a continuación a un depósito de reacción 1, para formar una capa 2 de celulosa. Por medio de una bomba 3, se hizo pasar un líquido constituido por 4,5 partes de anhídrido acético (95%) y 14 partes de tetracloruro de carbono primitivamente a 15° C., desde un recipiente de almacenamiento 4, a través de un cambiador de calor 5 y al interior del depósito 1, en el que atravesaba la capa 2 y a continuación retornaba al recipiente 4. El tiempo empleado en cada ciclo, era de unos 4 minutos. Durante los primeros 15 minutos del periodo de acetilación, al líquido circulante se le añadió un catalizador de acetilación, formado por 0,0125 partes de ácido perclórico al 60%, de modo uniforme y por medio del recipiente 4. Mediante el cambiador de calor 5, la temperatura de la reacción se reguló de modo que transcurridos 43 minutos, había aumentado de 15° C. a una máxima de 35° C.; a continuación se suministró calor al líquido, por mediación del cambiador de calor, para mantener la temperatura
- 140.
- 145
- 150.
- 155.
- 160.



165. a 35° C. Al cabo de 5 horas se interrumpió la acetilación, añadiendo acetato sódico suficiente para neutralizar el ácido perclórico. Luego se retiraron del reactor los líquidos de acetilación, a través de la tubería de derivación 6 para el vaciado, y se retornaron al recipiente 4. El producto fibroso se trató con vapor y se lavó, mientras se encontraba aún en el reactor 1 y finalmente se secó.

170. El producto obtenido era un acetato de celulosa fibroso, con un índice de acetilo de 62,1% calculado al estado de ácido acético y una fluidez "de cuproamonio" de 18 a 22. Esta se midió usando una solución al 1% de la celulosa en cuproamonio; el ensayo se describe y discute en el informe titulado "la viscosidad de las soluciones de celulosa" publicado por el Departamento de Investigación Científica e Industrial de Inglaterra, en 1932.

175.

EJEMPLO 2.

Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, con la modificación siguiente:

180. El líquido que se hizo circular primeramente a través de la capa de celulosa previamente tratada, contenía 4,5 partes de anhídrido acético (95%), 14 partes de tetracloruro de carbono y 0,003 parte de ácido perclórico al 60%, y este líquido se hizo circular durante 15 minutos a través de la capa. Luego se añadió uniformemente al líquido circulante, durante un periodo de 5 minutos, otro 0,0095 parte de

185. ácido perclórico. El producto obtenido era análogo al del Ejemplo 1.

EJEMPLO 3.

190. En el reactor 1 y tal como se describe en el Ejemplo 1, se preparó una capa de unas 3 partes de celulosa previamente tratada con ácido acético, obtenidas de 1 parte de celulosa. Luego se hizo circular a través de la capa un líquido que



195. contenía 4,5 partes de anhídrido acético (95%) y 14 partes de tetracloruro de carbono, durando el ciclo unos 4 minutos, como en el Ejemplo 1. Al cabo de 10 minutos se suspendió la circulación y al líquido del recipiente⁴ se le añadió 0,0125 parte de ácido perclórico al 60% y se hizo circular por el cambiador de calor, por la derivación, por el tubo de vaciado 6 y el recipiente 4, hasta que la temperatura de ese líquido
200. se redujo a 16° C. La primera circulación durante 10 minutos, sirvió para eliminar la mayor parte del agua presente, como humedad, en la celulosa, y la circulación ulterior, aislando el reactor, hace que el agua así eliminada reaccione con el anhídrido en ausencia de la celulosa. Cuando la temperatura
205. del líquido llegó a los 16° C. el líquido se hizo circular durante otras 5 horas a través del reactor, como se describe en el Ejemplo 1, para realizar la acetilación; el producto se trató a continuación como en el Ejemplo 1 se indica.

El producto era análogo al del Ejemplo 1.

210.

N O T A

- 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 4 de enero de 1951, nº 321/51, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido
215. invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "Procedimiento de obtención de triésteres de celulosa"; caracterizándose por lo siguiente:
- 220.



- 1º.= Procedimiento de obtención de triésteres de celulosa, caracterizado por comprender el preparar una capa fija de celulosa previamente tratada con el ácido graso
225. adecuado; el hacer pasar continuamente a través de la capa de material celulósico y en condiciones tales que se conserve la forma fibrosa de la celulosa, un líquido que contenga un anhídrido de ácido graso y un disolvente o mezcla disolvente
230. inertes y que esté exento de catalizador de esterificación o contenga solo parte de la cantidad del mismo necesaria para la esterificación; el añadir luego al líquido circulante todo el catalizador o la cantidad restante, y el hacer pasar el líquido así formado a través de la capa de material celulósico
235. hasta que la celulosa se hace convertido en un triéster de celulosa.

- 2º.= Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el líquido circulante primitivo no contiene catalizador y elimina toda o la mayor parte del agua presente en la celulosa; el catalizador se introduce a continuación en el líquido circulante, en un punto separado del material celulósico, de modo que la reacción entre el agua eliminada de la celulosa y el anhídrido, se inicia en ausencia de la celulosa; el calor de reacción
240. resultante se elimina del líquido circulante mientras éste se halla fuera de contacto con la celulosa, y el líquido de esterificación se hace pasar a continuación a través de la capa de material celulósico, para realizar la esterificación.
- 245.

- 3º.= Procedimiento, según lo especificado en la ,
250. reivindicación 1ª, caracterizado porque el líquido circulante primitivo contiene de 10 a 30% del catalizador preciso para la esterificación, y este líquido se hace circular hasta que se ha terminado, prácticamente, la reacción agua/anhídrido,



255. después de lo cual se añade al líquido circulante el resto de catalizador y se realiza la esterificación de la celulosa.

4ª.= Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 3ª, caracterizado porque el líquido circulante contiene de 20 a 25% del catalizador.

260. 5ª.= Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el líquido circulante primitivo está exento de catalizador y éste se añade luego lentamente al líquido durante la circulación de este último.

265. 6ª.= Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por usarse ácido acético para el tratamiento previo, y anhídrido acético como anhídrido.

7ª.= Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado por aplicarse tal como se ha descrito en cualquiera de los Ejemplos anteriores.

270. 8ª.= Procedimiento de obtención de triésteres de celulosa; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara, e ilustrado en el adjunto dibujo.

Madrid,

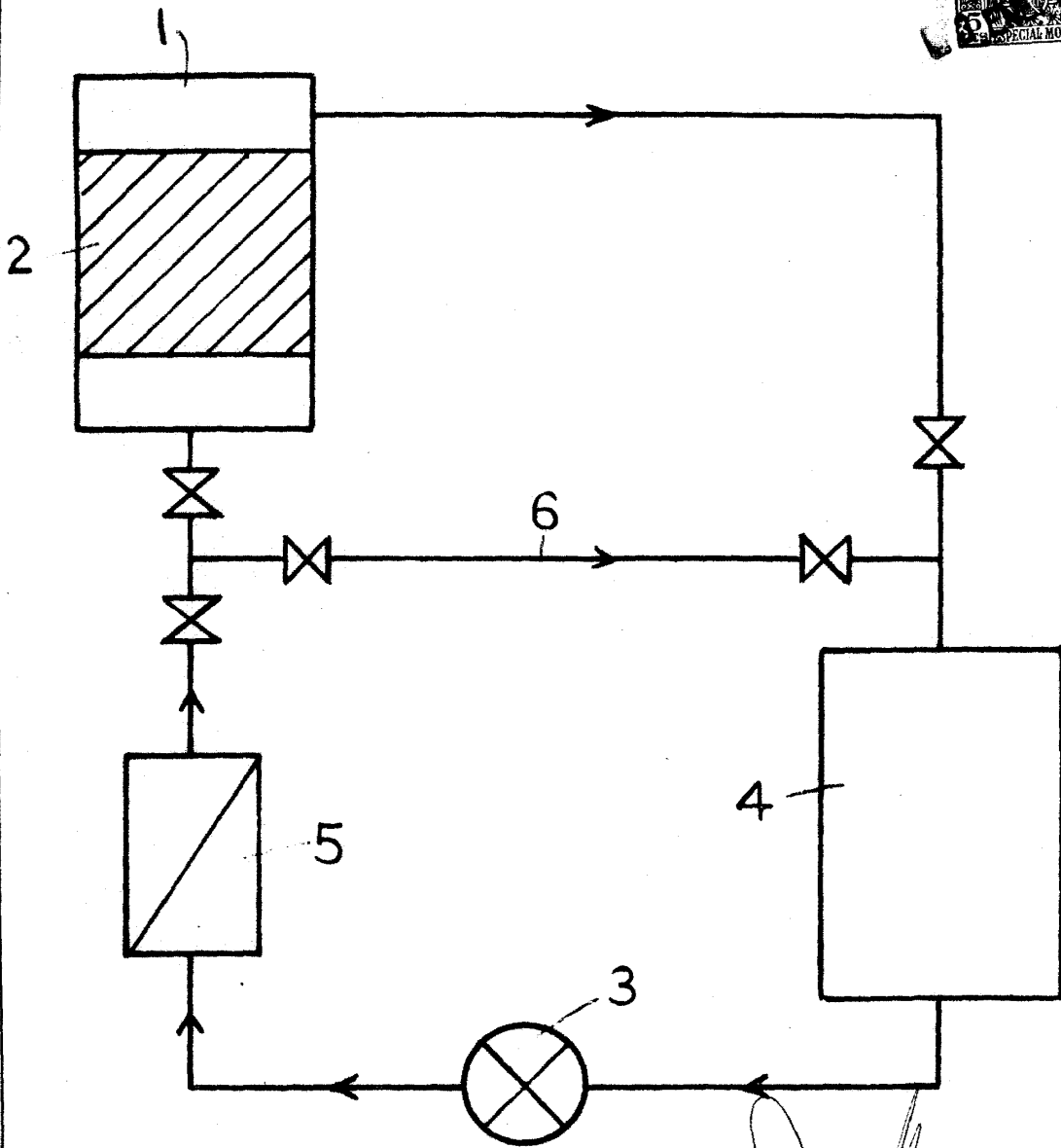
3 ENE. 1952

COURTAULDS LIMITED.

P.P. de J. GOMEZ ACEBO y MODEI



20 12 41



Madrid, 3 ENERO 1952

P.E. de J. GOMEZ ACEVEDO y MOJICA