

PATENTE DE INVENCION

Nr. 5.

2 8006  
2 8006 27 5 CENTIMOS ESPECIAL MONTE 006

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la obtención de éteres de celulosa  
"con elevada utilización del medio de alcohexilación".

=====

SOLICITANTE: SVENSKA CELLULOSA AKTIEBOLAGET, entidad  
sueca, domiciliada en Nyhamns Kemiska Fabrik,  
BSSVIK, Suecia.

=====

El presente invento se refiere a un procedimiento para la obtención de éteres de celulosa bajo alta utilización del medio de alcohexilación. Aunque la siguiente descripción y los siguientes ejemplos solamente se refieren a

5. carboximetilcelulosa (CMC), el invento puede aplicarse también a la fabricación de éteres de celulosa, como por ejemplo, éteres metílicos, etílicos e hidroxietéres, en la cual la reacción de hidrólisis compite con la reacción de alcohexilación.

10. El grado de utilización (DU, degree of utilisation).

208000



- del medio de alcoholilación se define como la parte utilizada para la reacción de alcoholilación, expresada en % de la cantidad total agregada. La parte restante ha sufrido reacciones secundarias no deseables, generalmente hidrólisis, y además no ha reaccionado. El grado de reacción (DR, degree of reaction) expresa la parte del medio de alcoholilación de una u otra manera, que ha reaccionado, expresado en % de la cantidad total agregada. Una tercera definición del grado de utilización corregido (DU korr) implica la relación entre el medio de alcoholilación y la cantidad total de este medio que ha reaccionado, lo que se puede expresar matemáticamente  $DU_{korr} = \frac{DU}{DR} 100$ .
- Ya que tanto los productos secundarios como los medios de alcoholilación que no han reaccionado son muy difíciles de aprovechar económicamente, es de gran importancia para la economía del proceso de alcoholilación, que DR y  $DU_{korr}$ , y por lo tanto también DU, sean tan altos como sea posible. En fabricación industrial DU generalmente no es mayor que 40-50%, y por consiguiente debería haber posibilidades de efectuar importantes mejoras.
- Se ha comprobado que se puede obtener una mejora apreciable del grado de utilización, si se efectúa la alcoholilación bajo una proporción mol álcali-celulosa que sea inferior a 2 y de modo que el álcali consumido durante la reacción se reemplace a fin de mantener una concentración de álcali suficiente para la reacción. La alcoholilación puede suceder con o sin medio de suspensión. La proporción mol. álcali-celulosa debe ser 0,5-2, convenientemente 0,75-1,5 al principio de la reacción y se debe agregar la cantidad suficiente de álcali para que se mantenga
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 35.
- 40.



208006

- ga una concentración, calculada a base del agua presente, de 8-35% , convenientemente 20-25%. En los procedimientos en los cuales se usa mercerización en prensas para la alcalización de la celulosa, se agrega después de la mercerización una sustancia que disminuya pH, como por ejemplo, un ácido para reducir la relación álcali : celulosa, después de lo cual se agrega poco a poco álcali para mantener la concentración necesaria.
- 45.
- Estudios profundos han mostrado en principio dos factores fundamentales, o sea, que DR depende de la concentración final de álcali en la zona de reacción y que DUKorr disminuye con una relación aumentada de álcali-celulosa. Esto se desprende de los cuadros 1 y 2 adjuntos y de las curvas de los esquemas 1 y 2. Los datos de ensayo que se dan en los cuadros y en las curvas vienen de carboximetilaciones en suspensión durante 3 horas a 45° C. después de una precedente mercerización de 250 gr. de celulosa durante 2 horas.
- 50.
- 55.
- Por los susodichos ensayos fundamentales es evidente que la cantidad de agua en la mezcla de reacción debe ser tan reducida como sea posible para que, por una alta concentración de álcali, se pueda obtener un alto valor de DR, sin que sea necesaria una relación demasiado grande álcali-celulosa. Por distintas causas no se puede hacer, sin embargo, demasiado baja la adición de agua, entre otras cosas porque en este caso la uniformidad de la distribución del medio de alcohoxilación ,etc. sufre. El objeto del medio de suspensión es en este proceso reemplazar en parte el agua. Un medio de suspensión inerte con este efecto es aceite cristalino (trementina mineral), eventualmente en mezcla con
- 60.
- 65.
- 70.

- 4 - 208006



- etanol. El aceite cristalino no se mezcla con la lejía, sino que forma una fase inerte de suspensión. Un medio de suspensión con otra tarea más es el i-propanol, el cual, gracias al hecho de que además quita cantidades apreciables de agua de la mezcla de reacción, aumenta la concentración de álcali en la zona de reacción. El etanol, que bajo las condiciones vigentes, se mezcla completamente con la lejía, da grados de reacción que corresponden a las concentraciones de álcali que se pueden calcular prescindiendo de la dilución de alcohol. Naturalmente, la cantidad de agua que integra el etanol para uso técnico tiene un efecto diluyente. Además se disuelven en el etanol alcalinohidratado grandes cantidades de medios de alcohoxilación los cuales por esta razón solamente poco a poco entran en contacto con la zona de reacción - la celulosa - . Por esta razón se encuentran después de 3 horas, al usar etanol, mayores cantidades de medios de alcohoxilación que no han reaccionado que al usar i-propanol y aceite cristalino, aunque se trate de altas concentraciones de álcali.
75. de la mezcla de reacción, aumenta la concentración de álcali en la zona de reacción. El etanol, que bajo las condiciones vigentes, se mezcla completamente con la lejía, da grados de reacción que corresponden a las concentraciones de álcali que se pueden calcular prescindiendo de la dilución de alcohol. Naturalmente, la cantidad de agua que integra el etanol para uso técnico tiene un efecto diluyente. Además se disuelven en el etanol alcalinohidratado grandes cantidades de medios de alcohoxilación los cuales por esta razón solamente poco a poco entran en contacto con la zona de reacción - la celulosa - . Por esta razón se encuentran después de 3 horas, al usar etanol, mayores cantidades de medios de alcohoxilación que no han reaccionado que al usar i-propanol y aceite cristalino, aunque se trate de altas concentraciones de álcali.
80. Se desprende del cuadro 1 y del esquema 1, que la concentración final de álcali debe ser por lo menos de un 20%. En este cuadro, así como en los 2 y 3, se han indicado las cantidades agregadas de sustancias químicas y de agua expresados en gr/gr de celulosa de 96%.
85. En este conjunto se debe observar que en la adición de álcali se ha incluido la cantidad de álcali necesaria para la neutralización del ácido cloroacético, por cuya razón se debe hacer una reducción que corresponda al ácido cloroacético a fin de obtener la cantidad de álcali por gr. de masa al iniciarse la reacción. Al agregar el medio de
90. de masa al iniciarse la reacción. Al agregar el medio de
95. de masa al iniciarse la reacción. Al agregar el medio de
100. de masa al iniciarse la reacción. Al agregar el medio de



208006

alcohexilación en forma de sal de sodio del ácido cloroacético o al agregar otros medios de alcohexilación neutros es la cantidad últimamente mencionada la que debe agregarse.

105. En los cuadros 2 y 3 se han indicado DR, DU y DUKorr así como los análisis de los productos obtenidos, y también la para DUKorr tan importante relación, o sea moléculas gramos de álcali - moléculas gramos celulosa, calculada en unidades de glucosa, es decir, el número de iones de hidroxilo por los tres grupos de hidroxilos en la unidad de la glucosa.
110. Por otros estudios se ha comprobado que en todas las alcohexilaciones después de un periodo inicial hasta un grado de sustitución (DS) de aproximadamente 0,18 se obtiene un DUKorr casi de 100%.
115. Del cuadro 2 y del esquema 2 se desprende que después de este periodo inicial el grado siguiente de utilización durante la parte principal de la reacción, en el cuadro 2 designado con DUKorr 2; es, al efectuarse adiciones normales o altas de álcali, el mismo que se puede apreciar de la relación entre los grupos de hidroxilos presentes, que se pueden alcohexilar, en la celulosa y los iones hidróxilos presentes, que tienen efecto hidroxilante, en el supuesto de que los grupos hidróxilos y los iones hidróxilos reaccionen con la misma rapidez que el medio de alcohexilación. Es, por consiguiente ventajoso tener
120. durante la reacción una relación tan grande como sea posible entre grupos hidróxilos - iones hidróxilos. Este es especialmente el caso cuando se trata de adiciones extremadamente bajas de álcali, cuando los grupos hidróxilos además parecen tener mayor capacidad de reacción que los iones hidróxilos. Una relación adecuada de mol. álcali-
- 125.
- 130.

208006

7 FEB 5



celulosa es, según se vé 1,0 mientras que generalmente es 2-3 en fabricación industrial.

135. A fin de obtener la mayor DU se debe tener ,por consiguiente, una relación baja álcali-celulosa bajo reacción y al mismo tiempo se debe tener una concentración final de álcali tan alta como sea posible. Esto se puede conseguir, además de la reducción a un mínimo del contenido de agua, agregando sucesivamente álcali a la mezcla de reacción a medida que se consume el álcali. Esto se puede hacer
140. continuamente o en varias etapas después de un tiempo adecuado. El cuadro 3 muestra los resultados obtenidos agregando, por lo demás bajo las mismas condiciones de ensayo como anteriormente, la mitad de la cantidad necesaria de álcali, además del álcali de neutralización del ácido cloroacético, después de un tiempo de reacción de 45
145. minutos.

- La mejora obtenida es evidentemente de importancia, y se la puede hacer aún mayor ajustando el tiempo de adición. El procedimiento según el presente invento, sin embargo,
150. como se ha indicado arriba, no está limitado solamente al procedimiento para la utilización de medios de suspensión. El procedimiento se puede también aplicar en los casos en que una mercerización a presión precede a la introducción mediante rallado del medio de alcoholización en la celulosa
155. alcalina. Ciertamente en este caso el factor de presión determina originalmente la relación de álcali-celulosa, pero por una adición de una substancia que reduzca pH, como por ejemplo, un ácido, al introducir por rallado el medio de alcoholización, si este último no es un ácido en sí,
160. por ejemplo, ácido cloroacético, se puede reducir la relación

208006 FEB.



álcali celulosa a un nivel más ventajoso, después de lo cual la reacción puede tener lugar con un DUKorr más alto y finalmente se hace DR suficientemente alto gracias a la adición siguiente de álcali en un momento oportuno.

165.

CUADRO 1.

Medio de suspensión	Adición gr/gr celulosa de 96%			Concentra- ción de NaOH des- pués de la reacción.	Cantidad no reaccionada ClCH COOH 2 gr/gr celulosa de 96%
	ClCH COOH 2	NaOH	H O 2		
-i-propanol (volumen 99%)	0,40	0,67	0,92	36	0,02
	0,50	0,71	1,21	25	0,04
	0,50	0,71	0,90	34	0,02
	0,60	0,75	1,26	21	0,04
	0,60	0,75	0,88	29	0,02
	0,60	0,51	0,88	12	0,18
	0,75	0,82	0,85	24	0,03
	0,75	0,58	0,85	9,5	0,30
	1,00	0,92	1,42	10	0,15
	1,00	0,92	0,80	16	0,06
	1,00	0,80	0,80	9,1	0,26
	1,00	0,68	0,80	9,1	0,54
	Aceite cristalino- etanol 4-1.	0,40	0,67	0,92	23,4
0,40		0,67	1,16	20,7	0,04
0,50		0,71	0,90	21,8	0,04
0,50		0,71	1,21	18,2	0,06
0,60		0,75	0,88	19,0	0,06
0,60		0,75	1,26	15,6	0,08
0,75		0,82	0,85	16,2	0,07
0,75		0,82	1,32	13,2	0,13
1,00		0,92	0,80	11,1	0,18
Etanol (volumen 92%)		0,50	0,71	0,90	17,8
	0,50	0,71	1,21	15,5	0,12
	0,60	0,75	0,88	16,2	0,14
	0,60	0,75	1,26	14,0	0,16
	0,75	0,82	0,85	14,0	0,18
	0,75	0,82	1,32	11,8	0,23
	1,00	0,92	0,80	10,3	0,25
	1,00	1,20	0,80	20	0,10
	1,00	1,40	0,80	27	0,10
	1,00	0,82	1,42	6,5	0,48
	1,00	0,92	1,42	9,3	0,34
	1,00	0,92	1,42	8,7	0,32
	1,00	1,30	1,42	18,5	0,10

C U A D R O 2.

Medio de suspensión i-propanol.

Adición gr/gr de celulosa de 96%.	NaOH	H <sub>2</sub> O	NaOH	Mol/unidad de glucosa	DR %	DS	Contenido de fibras %	Viscosidad en 2 % CP.	DU %	DU korr %	DU korr, 2 %	DU korr 2 calculado %
-----------------------------------	------	------------------	------	-----------------------	------	----	-----------------------	-----------------------	------	-----------	--------------	-----------------------

CLCH COOH	Después de adición de ClCH COOH hasta DS 0,18
-----------	---

0,40	2,1	1,9	94,0	0,47	10,7	1180	66	70	58	59
0,40	1,1	0,9	82,2	0,51	11,5	1600	71	81	81	75
0,60	2,1	1,9	96,0	0,69	0,4	120	64	67	60	59
0,60	1,1	0,9	70,1	0,66	7,9	730	62	88	84	75
0,75	2,16	1,9	96,5	0,83	1,4	290	62	64	59	66
0,75	1,1	1,4	85,6	0,91	1,7	240	68	80	76	75
1,00	1,1	1,4	60,7	0,72	7,0	380	53	88	85	66
1,00	3,1	2,9	93,6	0,94	0,6	100	53	56	51	50
1,00	2,16	1,9	93,5	1,07	0,6	125	60	64	60	59
1,00	1,16	1,4	73,5	0,98	0,6	165	55	75	71	66
1,25	1,16	0,9	45,7	0,71	5,5	400	40	87	83	75
1,50	2,6	2,4	91,6	1,22	0,4	220	55	60	56	54
1,75	3,5	3,3	91,0	1,26	0,6	150	47	52	48	50
2,00	3,5	3,3	85,5	1,31	1,0	100	42	49	45	46
	4,0	3,8	89,4	1,45	0,7	50	41	46	42	42

208006



C U A D R O 3.

Medio de suspensión	Adición gr/gr de celulosa de 96%		NaOH mol/unidad de glucosa		DR %	DS %	Contenido de fibras %	Viscosidad en 2 % CP	DU %	DU korr %
	ClCH <sub>2</sub> COOH	H <sub>2</sub> O	después de adición de ClCH <sub>2</sub> COOH	después de período inicial 45 min. hasta DS 0,18						
i-propanol	0,40	0,67	2,1	1,9	94,0	0,47	10,7	1180	66	70
	0,40	0,67	1,1	0,9	93,6	0,58	10,2	250	82	88
	0,75	0,82	2,1	1,9	96,5	0,83	1,4	290	62	64
	0,75	0,82	1,1	0,9	91,1	1,00	3,2	120	75	82
	1,00	0,92	2,1	1,9	93,5	1,07	0,6	125	60	64
	1,00	0,92	1,1	0,9	94,5	1,22	1,2	100	68	72
Aceite cristalino- etanol 4:1	0,40	0,67	2,1	1,9	88,0	0,41	18,0	1400	57	65
	0,40	0,67	1,1	0,9	87,9	0,48	7,3	400	67	76
etanol	0,40	0,67	2,1	1,9	86,0	0,40	3,4	400	56	65
	0,40	0,67	1,1	0,9	78,7	0,42	35,5	600	59	75

208085

27 FEB 1952

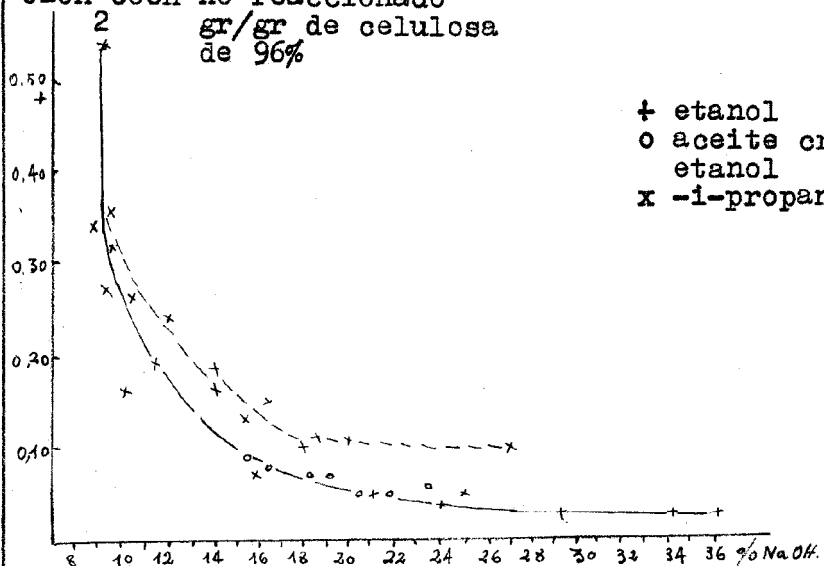




27 FEB

Esquema 1

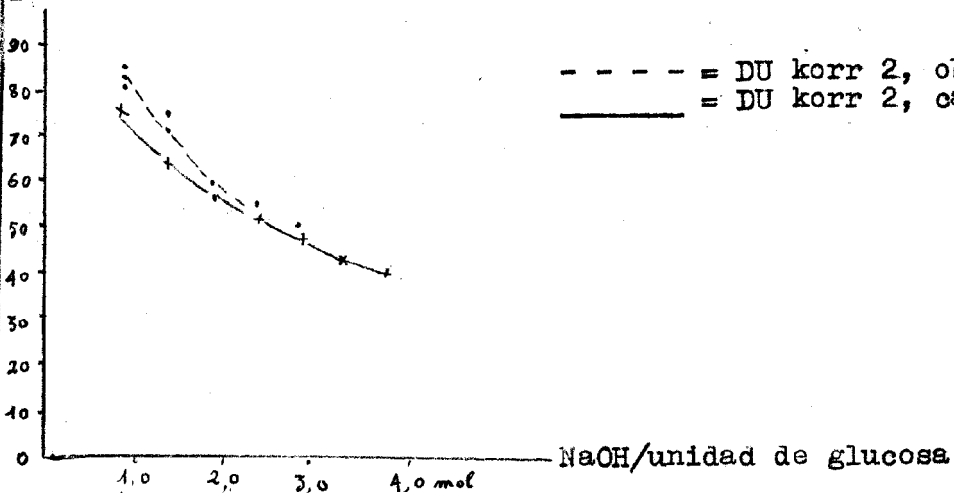
ClCH COOH no reaccionado  
gr/gr de celulosa  
de 96%



+ etanol  
o aceite cristalino-  
etanol  
x -1-propanol

Esquema 2

DU korr 2



--- = DU korr 2, obtenido  
— = DU korr 2, calculado

208006



255. De todo lo expuesto se desprende que las pérdidas de medio de alcohexilación, por la hidrólisis y por la reacción incompleta, dependen de dos distintos factores. La reacción de hidrólisis se ha comprobado que en línea general es proporcional a la presencia de mol. de álcali por unidad de
260. glucosa de la celulosa, mientras que la parte del medio de alcohexilación que no ha reaccionado, disminuye con la mayor concentración de álcali, es decir, el número de mol. de álcali por agua presente al final del periodo de reacción. Es importante, por consiguiente, reducir la cantidad de agua en la
265. mezcla de reacción, lo que se puede hacer eficazmente en presencia de un medio de suspensión que se puede mezclar con agua pero no con lejía, como por ejemplo i-propanol ; y mantener durante la reacción una relación baja de álcali celulosa. Para obtener, a pesar de la baja relación de
270. álcali-celulosa, un alto grado de reacción del medio de alcohexilación, es decir, una concentración alta de álcali al terminarse el periodo de reacción, se procede <sup>según</sup> se ha explicado anteriormente de manera que se usan relaciones álcali-celulosa de iniciación sumamente bajas y que se agrega más álcali a
275. medida que se consuma.

- Se ha comprobado que este método ha dado mucho mejores grados de utilización para el medio de alcohexilación que agregando toda la cantidad necesaria de álcali al principio de la reacción, pero solo cuando el medio de suspensión consiste en i-propanol o en otro medio con las propiedades correspondientes. El etanol, que se puede mezclar con lejía, no puede contribuir a disminuir el contenido de agua, sino que, por el contrario, aumenta el contenido de agua al usar alcohol de 95%.

285. A causa de esta circunstancia resulta que se pueden

208006



290. obtener solamente mejoras insignificantes en el grado de utilización mediante la adición modificada de álcali, cuando se usa el etanol como medio de suspensión. Ya que razones económicas y técnicas hablan en favor del empleo del etanol en lugar de i-propanol, es importante encontrar un camino que también al usar etanol dé altos grados de utilización. Se ha comprobado que esto también es posible modificando las condiciones de temperatura durante el periodo de reacción al mismo tiempo que se varía la adición del álcali.
295. Otra forma de realización del invento se caracteriza por el hecho de que la temperatura de reacción durante la mayor parte de la reacción se mantiene en un nivel inferior para elevarla al fin de la misma, a fin de que se obtenga una reacción completa. El procedimiento según el invento se
300. puede aplicar convenientemente en la carboximetilización de la celulosa, cuando la temperatura de reacción durante el periodo principal se mantiene a 25-60° C., convenientemente a 40-45° C., para aumentarla al final a 55-80° C., convenientemente a 65-70° C.
305. El cuadro nº 4 muestra las condiciones bajo las distintas temperaturas y adiciones de álcali. Los ensayos se han verificado bajo condiciones por lo demás idénticas y de la misma manera indicada anteriormente y las designaciones de los cuadros siguientes son las mismas que en los anteriores.
- 310.

CUADRO 4.

Ejemplo Nº	Medio de sus- pensión.	Adición gr/gr de masa ClOH COOH NaOH H <sub>2</sub> O 2 2	Temperatura de reacción º C.	DR %	DS.	Fibras Vicos., cp		DU korr		DU korr 2	
						en 2%	%	%	%	%	%
1	etanol 95%	1,00	45	40,2	0,54	8,8	1370	30	76	67	
2		0,68		74,5	0,75	0,6	210	42	56	58	
3		0,92		90,5	0,73	7,3	150	41	45	38	
4		1,40		90,5	0,59	16,4	130	34	38	29	
5		1,68	60	56,3	0,73	5,6	530	41	73	67	
6		0,92		92,6	0,93	1,6	160	52	56	51	
7		1,20		92,5	0,76	6,8	53	43	46	39	
8		1,40		94,5	0,63	8,8	33	35	37	30	
9		0,68	75	57,3	0,69	1,5	640	39	66	60	
10		0,92		95,0	0,95	9,8	100	53	56	51	
11		1,20		93,0	0,79	6,6	28	44	47	41	
12		1,40		93,5	0,61	7,6	22	34	36	29	
13	i-propanol	0,92	45	93,5	1,07	0,6	125	60	64	60	

208066





208006

330. Se desprende claramente que el grado de reacción DR se aumenta , aumentando la adición de álcali o aumentando la temperatura. En los dos casos se empeoran las propiedades de la calidad, tanto el contenido de fibras como la viscosidad. El grado de utilización se mejora pero solo a cierto límite, por medio de una reacción de hidrólisis aumentada.

335. Aplicando, según el invento, el mismo principio, tanto para la temperatura de reacción como para la adición de álcali, es decir, manteniendo baja la temperatura de reacción, que se ajusta según la calidad del éter que se desea fabricar, durante la parte principal de la reacción, después de lo cual se aumenta al final, se puede obtener

340. una alta utilización del medio de alcoholilación sin que al mismo tiempo se pierdan algunas de las propiedades de la calidad. Resultados bastante buenos se pueden obtener también con una temperatura elevada ya desde el principio, en combinación con una adición modificada de álcali, pero los

345. mejores resultados se obtienen al usar una combinación de una temperatura de reacción modificada y de una adición modificada de álcali. Esto se desprende del cuadro nº 5.

- 15 -  
**208006**  
CUADRO 5.



Ejemplo Nº	Medio de sus- pensión.	Adición gr/gr de masa			H <sub>2</sub> O total
		ClCH 2	COOH desde princ.	NaOH desp. 1,5 h.	
2	etanol 95%	1,00	0,92	-	0,80
14		1,00	0,68	0,24	0,80
15		1,00	0,68	0,24	0,80
13		1,00	0,92	-	0,80
16		1,00	0,68	0,24	0,80

Ejemplo Nº	Temperatura de reacción ° C.		DR %	DS	Fibras %	Visc. cP en 2%	DU %	DU korr %	DU korr 2 %
	desde princ.	después 1,5 h.							
2	45	-	74,5	0,75	0,6	210	42	56	50
14	45	-	69,0	0,85	0,8	230	48	69	64
15	45	70	88,8	1,12	0,9	150	63	71	67
13	45	-	93,5	1,07	0,6	125	60	64	60
16	45	-	94,5	1,22	1,2	100	68	72	69

208006

N O T A



370. 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, siendo lo que constituye la esencia del mismo y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "Procedimiento para la obtención de éteres de celulosa con elevada utilización del medio de alcohoxilación";

375. caracterizándose por lo siguiente:

1º.= Procedimiento para la obtención de éteres de celulosa con elevada utilización del medio de alcohoxilación, por ejemplo carboxialquiléteres, caracterizado por

380. el hecho de que la alcohoxilación se efectúa en presencia de un medio de suspensión bajo la relación álcali-celulosa inferior a 2, convenientemente 0,75 - 1,5 mol. de álcali por unidad de glucosa, y que el álcali consumido durante la

385. reacción se reemplaza poco a poco para mantener la concentración del álcali, que calculada a base del agua presente, es de 8-35%, convenientemente 20-25% NaOH.

2º.= Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, aplicado en la mercerización a presión de la celulosa, caracterizado por el hecho de que se agrega una sustancia que reduce el pH, por ejemplo un ácido, después de la mercerización, a fin de reducir la relación álcali-celulosa, después de lo cual se debe agregar poco a poco álcali para mantener la concentración necesaria de álcali.

390.

3º.= Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que la temperatura de

395.



208006

reacción durante la fase principal de la misma, se mantiene a un nivel bajo para aumentarla al final, con objeto de completar la reacción.

400. 4<sup>a</sup>. = Procedimiento, según reivindicación 3<sup>a</sup>, caracterizado por el hecho de que la temperatura de reacción al efectuarse la carboximetilización de la celulosa durante la parte principal se mantiene a 25 a 60<sup>o</sup> C, convenientemente a 40-45<sup>o</sup> C., para aumentarla al final a 55-80<sup>o</sup> C., convenientemente a 65-70<sup>o</sup> C.

405. 5<sup>a</sup>. = Procedimiento para la obtención de éteres de celulosa con elevada utilización del medio de alcoholes; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 de Mayo de 1953  
SVENSKA CELLULOSA AKTIEBOLAGET.  
P.P. del Sr. GOMEZ ACEBO y MORALES