

AÑO 1.958

Expediente núm.



244863

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE *Invencion*

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** *Invencion* por **20** años, en España

a favor de

UDIC SOCIETE ANONYME LAUSANNE, de nacionalidad

Suiza domiciliado en **Vevey (Suiza)**

calle de **Lausanne** núm. **6**

por:

Precedimiento para la fabricacion de derivados solubles
clorados de la lignina.

Nº 9334

Agente Sr. **Botella**



244863 R

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE

PATENTE DE INVENCION

EN

ESPAÑA

por veinte años

a favor de **UDIC, Société Anonyme, Lausanne**

con domicilio en **Rue de Lausanne, 6 - VEVEY (Suiza)**

de nacionalidad **Suiza**

por **"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE DERIVADOS
SOLUBLES CLORATADOS DE LA LIGNINA".**

de la que es inventor, **Dr. Hermann Friese.**

**Reivindicándose la prioridad de la Patente depositada
en Suiza el 31 de Diciembre de 1.957 bajo el número
54.322.**



244863

Es conocido la cloratación de materiales ve-
getales. La cloratación con cloro elemental ha si-
do descrito en gran número de obras tanto referen-
te a la producción de celulosa como también con vis-
5 ta a la producción de lignina clorata técnica-
mente, en particular partiendo de lignina ácida tam-
bién llamada lignina de hidrólisis. Para esto se he
trabajado en parte en agua, en parte en medios órga-
nicos de suspensión como p.e., tetracloruro de car-
10 bono (compárese Paper Trade J. 97, Nº 74744 (1933)
y noticias de la Academia de Ciencias de la Unión So-
viética 562-66 (1953).

También es procedimiento conocido dejar actuar
el hipoclorito sobre materiales celulósicos. En par-
15 ticular se emplearon para las transformaciones los
sulfonatos alcalinos aislados de lignina procedentes
de las lejías sulfúricas de deshecho. En la reacción
entre el hipoclorito y los sulfonatos de lignina se
producen en este procedimiento tanto una cloratación
20 como una oxidación en medio alcalino o neutro (com-
párese Polcin, Chem. Vestí 8, 277 - 34 (1954).

Además ya ha sido propuesto secar la lignina
de fibras leñosas mediante clorato. En este proce-
dimiento el clorato se transforma en dióxido de clo-
25 ro, de modo que la lignina es principalmente some-
tida a una oxidación mientras que la cloratación que-
da cosa secundaria. En este procedimiento, el empleo
de ácido clorhídrico queda eliminado (compárese la
memoria de patente francesa Nº 1.109.828 del 2.2.1956).

30 Los derivados clorotados de la lignina produci-



244863

123

5 dos según estos procedimientos ya conocidos son solubles en agua hasta aproximadamente la mitad de su peso, sin embargo, tan solo poseen una reducida capacidad de reacción y por este motivo técnicamente no han llegado a tener una importancia práctica.

10 Frente a esto se he comprobado ahora que se puede transformar la lignina en forma muy capaz de reacción y de derivados clorados solubles de la misma, cuando se hace accionar cloro en statu nascendi sobre la lignina.

15 Como materia base para el procedimiento se puede emplear cualquier lignina producida según los procedimientos conocidos. Con preferencia se emplee, no obstante, una lignina producida por hidrólisis de materiales vegetales, p.e., madera, mediante ácidos minerales, p.e. el ácido clorhídrico, sin calentamiento y según métodos en sí conocidos. Tal lignina hasta la fecha casi no era aprovechable debido a su insolubilidad en agua o disolventes orgánicos.

20 La acción química del cloro en statu nascendi se produce normalmente a temperaturas inferiores a los 100°, durante lo cual por el desprendimiento del calor durante la reacción, a menudo no será necesario calentar durante la misma.

25 Para la acción química del cloro en statu nascendi sobre lignina se puede recurrir convenientemente a la acción de soluciones de sales del ácido clórico, p.e., cloratosódico o clorato potásico, en agua en presencia de ácido clorhídrico.



244863

Durante esta operación se puede producir, siempre según las condiciones de reacción elegidas, también una oxidación al lado de la cloratación.

5 Cuando la adición de cloro aumenta, aumenta la cantidad de producción de reacción soluble en p.e., acetona, metanol, amoníaco, sosa, anhídrido de ácido acético, anhídrido de ácido propánico, alcalí y otros, para llegar a casi 100% para la relación lignina: clorato de 1:1. Si con la misma cantidad de 10 ácido clorhídrico y la misma concentración de este ácido se reduce la adición de cloro, la parte soluble de lignina se reduce. Esto, p.e., con la misma concentración de ácido clorhídrico y con la relación lignina: clorato = 2:1 es del 75% y cuando se forma 15 pasta con solución de clorato y se añade a continuación la misma cantidad de ácido clorhídrico y la misma concentración de este ácido, del 63%. Si la lignina es amasada primeramente con una solución acuosa de clorato y se añade a continuación ácido clorhídrico, se produce aparte de la cloratación una acción oxidante, la cual prácticamente se puede hacer 20 desaparecer por completo en caso de adición en orden inverso.

25 Si se desea conseguir un alto grado de solubilidad de la lignina, se debe recomendar añadir a la lignina en primer lugar ácido clorhídrico y a continuación una solución de clorato lo mas concentrado posible, p.e., clorato sódico. La temperatura de la reacción sube en este caso lentamente de la temperatura de ambiente hasta aproximadamente 90°. 30



244863

Otra forma de ejecución del procedimiento según la invención consiste en que preferentemente en una solución acuosa o en emulsión se dejan actuar sales del ácido hipoclorítico, como hipoclorito 5
sódico o hipoclorito potásico, o también hipoclorito de cal sobre la lignina, eventualmente en presencia de ácido clorhídrico.

El empleo simultáneo del ácido clorhídrico es sobre todo recomendable cuando se emplea hipoclorito 10
de cal. También aquí es conveniente para llegar a una mayor solubilidad de los productos de reacción, preparar primeramente una emulsión de la lignina en ácido clorhídrico acuoso para añadirle a continuación a la pasta acuosa de hipoclorito de cal. Es 15
conveniente realizar la última operación lentamente para poder regular también el aumento de temperatura hasta aproximadamente 90°. Es natural que se puede trabajar también de tal manera que se añada con intervalos ácidos clorhídrico a una mezcla de lignina y de masa de hipoclorito cálcico. En caso de 20
una acción de soluciones de hipocloritos alcalinos sobre la lignina, se puede proceder sin añadir ácido clorhídrico.

Finalmente también puede ser conveniente dejar 25
actuar el cloro en statu nascendi en tal forma sobre la lignina, que se transforma la lignina con óxidos de manganeso en presencia de ácido clorhídrico. También en este caso se produce un producto muy soluble y muy cloroso.

30 La forma de ejecución del procedimiento según



2448633

la invención citada en último lugar, puede ser modificada también ventajosamente en tal sentido que se oxida primeramente la lignina con la solución acuosa de un óxido de manganeso, en lo cual se producen muy probablemente ácidos carbónicos de la lignina o sales de los mismos. Si a continuación se añade ácido clorhídrico a la mezcla obtenida, se produce una cloratación de la lignina carboxilada por el cloro nascente, que lleva a un producto altamente soluble.

Los derivados solubles clorataados de la lignina obtenidos con el procedimiento según la invención, constituyen por su capacidad de reacción valorosos productos intermedios, que mediante transformación adicional pueden ser convertidos en productos técnicamente aprovechables, p.e., insecticidas. En los ejemplos citados a continuación se ha empleado una lignina que fué producida en dos etapas por hidrólisis de polvo fino de madera sin calentamiento y con ácido clorhídrico.

Ejemplo 1.

Se forma una masa con 200 partes/peso de lignina (7,7 por ciento peso de H₂O) y 2.000 partes/peso de HCl (peso específico 1,19), añadiéndose a continuación bajo fuerte agitación lentamente una solución de 90 partes/peso de clorato sódico en 800 parte/peso de agua. Después de añadirse aproximadamente 1/3 parte de la solución, se origina una lenta producción de cloro. Se interrumpe la reacción durante unos 30 minutos, después de lo cual se-



244863

sigue añadiendo la solución de clorato tan lentamente que no se origina producción notable de cloro. Después de dejar descansar la mezcla durante una noche, se seca el producto de cloratación de color amarillo claro por succión para lavarlo bien con agua. Le explotación es de aproximadamente un 120 por ciento de peso del material base. Este contenido un 38,1 por ciento peso de C, un 2,3 por ciento peso de H, un 34,5 por ciento peso de Cl y un 1,4 por ciento peso de OCH₃. A temperatura de ambiente, el preparado puede ser disuelto hasta aproximadamente un 90% en acetona y en metanol. El producto de filtración con color rojizo deja después de la evaporación un residuo amarillento bien pulverizable, el cual después de su secado con NaOH en el disecador al vacío presenta un 32,3 por ciento peso de Cl.

Ejemplo 2.

Se hace una pasta de 100 partes/peso de lignina con 70 partes/peso de clorato sódico disuelto en 700 partes/peso de agua, para añadir después lentamente 200 partes/peso de HCl (1,19) subiendo la temperatura a más de 80° y originándose una fuerte formación de espuma. Después del secado por succión y del lavado con agua quedan 121,3 partes/peso de un producto amarillo de reacción. Este producto básico contiene un 45,1 por ciento/peso de C, un 3,5 por ciento peso de H, un 18,9 por ciento peso de Cl y un 2,24 por ciento peso de OCH₃. Su parte no soluble que constituye un 10% de peso total,



244863

contiene un 54,8 por ciento peso de C, un 4,7 por ciento peso de H, un 6,2 por ciento peso de Cl, un 8,4 por ciento peso de OCH₃ y más de un 5 por ciento peso de ceniza. La parte soluble que constituye el 90% del peso total, contiene un 46,4 por ciento peso de C., un 4,4 por ciento peso de H, un 20,3 por ciento de Cl. un 5,1 por ciento peso de OCH₃ y un 0,4 por ciento peso de ceniza.

Ejemplo 3.

10 Se forma una masa con 600 partes peso de lignina finamente repartida (8% H₂O) y de 2 litros de HCl (1,19) y se añade por intervalos una emulsión de 850 partes peso de hipoclorito cálcico en 1,5 litros de H₂O. La temperatura sube hasta 42°, siendo a penas posible notar un olor de cloro. A 15 continuación se calienta durante una hora a 90°, se saca por succión, se lava bien con agua y se seca el producto de reacción de color claro. Este último tiene un peso de 652 partes peso y contiene un 20 53,2% de C, un 3,1% de H, y un 6,5% de OCH₃ y un 15,3% de Cl. Aproximadamente el 55% del producto es soluble en acetona, metanol y otros, y contiene un 25% de Cl. y un 3,8% de OCH₃.

Ejemplo 4.

25 Se mezclan 300 partes/peso de lignina con 650 partes/peso de peróxido de manganeso reducido a polvo, añadiéndose a continuación por intervalos, lentamente y agitando, 1.500 partes/peso de HCl (1,19). Se origina un aumento de temperatura y al final de 30 la adición se origina un ligero olor a cloro. Des-



244863

pués de añadir aproximadamente 500 partes/peso de HCl más, se calienta todavía durante una hora a 75°, originándose una notable formación de cloro. Después de la elaboración según los ejemplos anteriores quedan un producto de cloración de color claro con un peso de 439 partes/peso, el cual es soluble hasta un 90% en acetona, metanol, alcalino y otros, y presenta aproximadamente un 28% de cloro.

5

Ejemplo 5.

Diluyéndose lentamente una pasta formada por 200 partes/peso de agua y 200 partes/peso de lignina con 1.500 hasta 2.000 partes/peso de una solución corriente de hipoclorito sódico (aprox. un 12% de Cl), se origina un aumento de temperatura hasta los 70°. La lignina se disuelve hasta un 90% del filtrado de color marrón oscuro. Se deja precipitar una sustancia de color claro con un peso de 120 partes/peso, la cual es soluble también en disolventes orgánicos y que tiene un 46,4% de C, un 4,1% de H, un 8,4% de OCH₃ y un 11,2% de Cl.

15

20

Ejemplo 6.

Se forma una masa con 500 partes/peso de lignina y la doble cantidad de agua y se diluye con una solución de 950 partes/peso de KMnO₃ en 6.000 partes/peso de agua a una temperatura de 65°, originándose inmediatamente una descoloración de la solución y un aumento de temperatura a más de 70°. Después de la succión se añade a la pasta que queda en el filtro 500 partes/peso de HCl (1,19) y

25

30

244863



5 se calienta brevemente a 70°. Después de la elaboración se obtienen 230 partes/peso de una lignina clorotada pero también carboxilada, la cual es casi completamente soluble en acetona, metanol y alcali.

N O T A

10 Se reivindican como propios y nuevos para que sean objeto de una Patente de Invención en España, por veinte años, reivindicándose la prioridad de la patente depositada en Suiza el 31 de Diciembre de 1.957, bajo el nº 54.322, los puntos siguientes.

15 1.- Procedimiento para la fabricación de derivados solubles clorotados de la lignina, caracterizado por el hecho que se hace actuar cloro en statu nascendi sobre lignina.

20 2.- Procedimiento para la fabricación de derivados solubles clorotados de la lignina, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se hacen reaccionar sobre lignina sales del ácido clórico en presencia de ácido clorhídrico.

25 3.- Procedimiento para la fabricación de derivados solubles clorotados de la lignina, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se dejan reaccionar sobre lignina sales del ácido hipoclorítico, eventualmente en presencia de ácido clorhídrico.

30 4.- Procedimiento para la fabricación de derivados solubles clorotados de la lignina, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se dejan reaccionar sobre lignina óxidos del manganeso.



244863

neso en presencia de ácido clorhídrico.

5.- Procedimiento para la fabricación de derivados solubles clorados de la lignina, según las reivindicaciones 1 y 4, caracterizado por el hecho de que la lignina es primeramente oxidada con la solución de un óxido y que a continuación la mezcla obtenida es tratada con cloro en statu nascenti por adición de ácido clorhídrico.

10 6.- PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE DERIVADOS SOLUBLES CLORATADOS DE LA LIGNINA.

Todo conforme se describe en la memoria que antecede y se reivindica en su Nota.

Esta memoria consta de once hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 de OCT. 1952

UDIC, S.A. Lausanne

P. A.
ERNESTO BOTELLA MONTOYA
P. P.
[Handwritten signature]