



276 323
9 ABR. 1962

276 323

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de AMERICAN VISCOSE CORPORATION, entidad nortea-
mericana, establecida en 1617 Pennsylvania Boulevard, Filadelfia,
Pensilvania, Estados Unidos de América, por:
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN PRODUCTO NUEVO A PARTIR
DE AGREGADOS DE CRISTALITA DE CELULOSA"

Esta invención se refiere a los derivados por oxidación, derivados éter y éster de agregados de cristalita de celulosa, y a las aplicaciones útiles de los derivados.

Los agregados de cristalita de celulosa son productos obtenidos por hidrólisis ácida controlada de la celulosa, en la que se forma una parte soluble en ácido y una parte insoluble en ácido. La última comprende un residuo o resto cristalino, el cual se lava y se recupera, haciéndose referencia a él como agregados de cristalita de celulosa, o como celulosa de grado de polimerización nivelado.

5

10



Se han observado propiedades interesantes y poco usuales cuando se preparan derivados por oxidación a partir de estos agregados, por ejemplo, derivados aldehído y carboxilo, y, también derivados éter y éster, siendo un objeto principal de la invención proporcionar estos derivados. Las propiedades a que se ha hecho referencia tienden a ser reflejadas en los procedimientos de preparación, así como en las aplicaciones de los derivados. Los agregados en sí mismos, son de un interés poco usual, siendo diferentes de cualesquiera otras formas de celulosa conocidas, y han sido descritos en el artículo de O. A. Battista titulado "Hidrolisis and Crystallization of Cellulose", - Volumen 42, INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY, páginas 502-7 (1950), y su desintegración se describe en nuestra Patente U.S. Nº. 2.978.446 de fecha 4 de Abril de 1.961.

Los agregados de cristalita de celulosa, o celulosa de grado de polimerización medio nivelado, adecuados para su uso en la invención, se caracterizan por la uniformidad de la longitud de sus cadenas constituyentes, definiéndose la uniformidad de longitud de cadena por el hecho de que los agregados de cristalita tienen un grado de polimerización medio nivelado comprendido en el margen de 15 a 375 unidades de anhidroglucosa. Las cadenas constituyentes de cada agregado se separan y se liberan de las cadenas de los agregados vecinos. Además, los agregados están caracterizados por tener una huella de difracción de rayos X neta, que indica una estructura sustancialmente cristalina, por tener una pureza química del 95% por lo menos, y por tener un tamaño de partícula inferior a las 250 micras.



Los agregados de cristalita son útiles para su conversión en derivados que tienden a ser más solubles y de un aspecto más transparente. Algunos de los derivados producen buenos agentes de recubrimiento, proporcionando soluciones que contienen tanto derivado como del 30 al 40% en peso. Otros derivados tienen puntos de fusión y/o reblandecimiento definidos.

Los derivados que se pueden producir a partir del material de polimerización de margen elevado son particularmente utilizables como fibras y películas, especialmente, películas autosustentables, aunque también se preparan fácilmente derivados no fibrosos.

Los agregados de cristalita de celulosa, en virtud de sus propiedades únicas, dan origen a un número de derivados interesantes y útiles, más o menos especiales, que incluyen los derivados aldehído, carboxilo y derivados aldehído-carboxilo mixtos, conteniendo todos ellos uno o más enlaces carbonilo $C=O$ en la forma de grupos aldehído y/o carboxilo, como se hará evidente. Además, los agregados de cristalita proporcionan derivados éter capaces de muchas aplicaciones útiles, algunas de las cuales han sido descritas, y otras que incluyen el uso de los derivados para la preparación de viscosa, como agentes de recubrimiento para películas y papel, agentes de apresto para papel y textiles, como materiales espesantes, etc. Los derivados éster que pueden prepararse a partir de los agregados de cristalita, incluyen esteres de ácidos inorgánicos, tales como nitrato, sulfato, fosfato, etc., y esteres de ácidos orgánicos, como acetato, propionato, butirato, acetato-propionato mixto, acetato-butirato mixto, etc.



Considerando los derivados aldehído, y en particular los derivados dialdehído, se preparan de manera adecuada por oxidación de los agregados de cristalita de celulosa, con ácido periódico, un agente oxidante que abre, de manera específica, el anillo de anhidroglucosa en la posición 2,3, y que convierte los grupos hidroxilo en estas posiciones en grupos aldehído. Durante la reacción, el ácido periódico es reducido a ácido iódico. Es posible detener la reacción en cualquier momento, como por simple vertido de la mezcla de reacción sobre un filtro, separando así mecánicamente los agregados sólidos y cualquier producto de reacción sólido, del agente oxidante que está en la solución acuosa. Así pues, es posible, por lo menos en teoría, preparar un derivado que tenga tan pocos como dos grupos aldehído y tantos como dos veces el número de unidades de anhidroglucosa en los agregados. Por ejemplo, si los agregados tienen un grado de polimerización medio nivelado de 125, es posible formar un derivado que tenga un promedio de 250 grupos aldehído. El derivado aldehído sólido es fácilmente filtrable, en contraste con el material de agregado original que proporciona una dispersión lechosa en agua que no se puede filtrar. Los derivados que tienen un índice de cobre comprendido en el margen de dos o tres hasta 66 ó más, generalmente 30 hasta 53, se pueden obtener sin dificultad. El margen de 30 hasta 53 se considera que indica un contenido en aldehído del 12 al 15%. El índice de cobre se define como los gramos de cobre metálico del óxido cuproso que resulta de la reducción del sulfato cúprico por la acción de 100 gramos del derivado aldehído de los agregados. Para preparar el deri



vado dialdehido y otros derivados, se prefiere que el material de agregado no haya sido secado después de su preparación; una forma útil de este material se designa como "nunca seco" y comprende aproximadamente 40% de cristalitas y 60% de agua.

Como se muestra en el Ejemplo 1, cuando se seca el dialdehido en una estufa a 65°C y a presión atmosférica, forma una masa plástica resistente a la humedad y transparente. Esta masa plástica tiende a ser más transparente a medida que el tamaño de partícula de los agregados, a partir de los cuales se prepara el dialdehido, se hace más pequeño. Para preparar estas masas plásticas transparentes, se prefiere que los agregados tengan un tamaño de partícula por debajo de las 44 micras y, preferiblemente, por debajo de las 20 micras. Preferiblemente, además, el derivado dialdehido debe tener un índice de cobre de 50, por lo menos, y, más preferiblemente, de 60, por lo menos.

Otro agente de oxidación útil es el tetraacetato de plomo, el cual al igual que el ácido periódico, rompe selectivamente el enlace 2,3 de las unidades de anhidroglucosa y convierte los hidroxilos 2- y 3- en grupos aldehido.

Un método especialmente útil, para preparar derivados dialdehido comprende electrolizar una solución de iodato sódico en presencia de agregados. El ácido periódico se forma en la vecindad del ánodo de la célula electrolítica, y sirve para oxidar los agregados a derivado dialdehido.

Los dialdehidos son valiosos como materiales dieléctricos, como composiciones plásticas, como compuestos in-



termedios para preparar otros materiales útiles, etc.

5 En relación con esto, resulta de interés el hecho de que las composiciones plásticas son hidroplásticas, lo cual significa el hecho de que son moldeables por medio del calor y la presión, y en presencia de agua. En otras palabras, si el hidroplástico, adecuadamente en forma de un polvo blanco, se mezcla con agua y, a continuación, se calienta bajo presión, el material se vuelve transparente, y después de que tiene lugar el enlace reticulado, se
10 vuelve duro o se solidifica, pareciéndose a un plástico termoendurecible en los procesos precedentes. La reticulación puede tener lugar intermolecularmente, como ocurre por reacción de un grupo aldehído de una cadena con un grupo hidroxilo de una cadena vecina, separándose agua en esta reacción; o puede tener lugar intramolecularmente, como ocurre en la reacción de un grupo aldehído de una cadena con un grupo hidroxilo de la misma cadena, separándose
15 se agua de nuevo. La reticulación ocurre cuando se calienta el hidroplástico bajo presión y con agua, y el artículo o estructura moldeada así producido exhibe una elevada resistencia a la exposición a una fuerte humedad. La estructura no es solamente útil como dieléctrico, sino también como un artículo plástico capaz de sustituir a los artículos de madera usuales o de fibra vulcanizada, tales
20 como las bobinas para hilados.

25 Otro uso para los derivados dialdehído, es como aglutinantes, con los cuales se puede incorporar una carga, tal como harina de madera usual, y someter la mezcla a moldeo para producir artículos útiles. Los agregados de
30 cristalita sin reaccionar pueden servir por sí mismos co-



no carga, en lugar de, o además de, la harina de madera. Si se desea, los derivados carboxilo de los tipos descritos a continuación, pueden servir como cargas, bien junto, o en combinación, con los agregados sin reaccionar, y bien en presencia o en ausencia de harina de madera. Una ventaja de utilizar derivados carboxilo como carga, consiste en que puede tener lugar alguna reacción entre los grupos carboxilo de la carga y los grupos aldehído del aglutinante.

10 En los usos precedentes de los derivados dialdehído, se prefiere que tengan un índice de cobre de, por lo menos, 50, y que los agregados a partir de los que se preparan tengan un tamaño de partícula inferior a 10 ó 20 micras.

15 Los derivados carboxilo se preparan, convenientemente, por oxidación de los agregados con dióxido de nitrógeno, un agente que oxida específicamente los grupos hidroxilo unidos al carbono 6 del anillo de anhidroglucosa. El carbono 6, como es natural, comprende la cadena lateral que está unida al carbono 5 del anillo. La cantidad de dióxido de nitrógeno y/o la duración del contacto con los agregados, determina la extensión de la conversión de grupos hidróxi a carboxilos, según se ilustra en el Ejemplo 4. Resulta práctico preparar derivados carboxi que contienen de 0,7 hasta 15% en peso de carboxilo.

25 Otra preparación para los compuestos carboxi consiste en oxidar los derivados dialdehído, como, por ejemplo, por medio de peróxido de hidrógeno, teniendo el material carboxilado resultante grupos carboxilo en las posiciones 2 y 3 del anillo de anhidroglucosa.



5 Convirtiendo los derivados carboxilo del contenido
de carboxilo intermedio, en sus sales sódicas, se obtie--
nen compuestos altamente dispersables que pueden ser uti--
lizados como agentes formadores de turbidez en líquidos -
acuosos, tales como bebidas no alcohólicas, a lo largo de
un amplio margen de pH. Se trata de excluir de los deriva
dos de contenido en carboxilo intermedio, los que están -
tan altamente carboxilados como para hacer sus solu
bles en el líquido acuoso. Los derivados útiles están ce-
10 racterizados no solamente por tener un grado especial de
insolubilidad, sino también por estar en forma de particu
las no fibrosas, discontinuas, de un tamaño inferior a 10
micras, aproximadamente, y, adecuadamente, de 5 a 10 mi--
cras, o incluso desde 0,1 hasta 10 micras. Otras aplica--
15 ciones de los derivados carboxilo incluyen su empleo como
intermedios para preparar otros materiales. Tienen valor
como material de carga en la preparación de diversos plás
ticos, como plásticos de urea-formaldehido, melamina-for
maldehido, poliamidas, poliesteres, poliolefinas, poliure
20 tanos, etc, en los que la presencia de los grupos carboxi
lo de la carga proporciona una oportunidad de que tenga -
lugar reacción con los grupos amino de los plásticos o de
los ingredientes plásticos. Así pues, los derivados carbo
xilo funcionarían más como reactivos que las cargas usua
25 les.

Además de los derivados que sólo contienen sustan--
cialmente grupos aldehido o carboxilo, se pueden preparar
derivados que contengan ambos radicales. Así pues, trata
do una dispersión acuosa de los agregados con hipoclorito,
30 se puede obtener fácilmente un derivado que tenga grupos



aldehído y carboxi. Preferiblemente, se emplea tanto hipo-
clorito sódico como cálcico, agitándose este agente con -
la dispersión de agregados y dejando en reposo la mezcla -
resultante. Ajustando el pH de la mezcla, se puede obte-
5 ner una variación en la proporción de grupos aldehído a -
carboxi; por ejemplo, si el pH se hace alcalino, tienden
a formarse menos grupos aldehído y más grupos carboxi, --
que cuando el pH es neutro. Otro agente oxidante adecuado
es el peróxido de hidrógeno, el cual, bajo la influencia
10 del calor, puede convertir los agregados en un derivado -
mixto de aldehído y carboxilo. Los agentes que contienen
ácido crómico y CrO_3 , tales como dicromato potásico, son
otros oxidantes útiles que requieran solamente un simple
mezclado con la dispersión de agregados, dependiendo la -
15 cantidad o extensión de la formación de carboxilo, de la
duración del contacto. La reacción se puede acelerar uti-
lizando un agente que contenga permanganato, tal como per-
manganato potásico, pero, en este caso, resulta más difí-
cil obtener un producto puro.

20 Los derivados mixtos de aldehído-carboxilo constitu-
yen sustancias hidroplásticas. Son adecuados como espesa-
dores de pastas, es decir, forman pastas de una consisten-
cia o espesor deseado; y pueden ser utilizados como espe-
sadores para tintas de imprenta, con el fin de controlar
25 la viscosidad. Se prefiere en estos casos que los deriva-
dos, o los agregados a partir de los cuales se preparan,-
tengan un tamaño de partícula de 5 a 20 micras. También,-
en vista de su textura pastosa y suave, los derivados mix-
tos de aldehído-carboxilo son valiosos en los alimentos,-
30 como agentes espesadores, de textura, para dar volumen, -



bases para extensión, y semejantes. Los derivados son además valiosos como compuestos intermedios.

Los derivados éter de esta invención están caracterizados por tener una pluralidad de grupos -OR, en los cuales O es oxígeno y R es un radical seleccionado de la clase que consiste en radicales alifáticos, radicales alifáticos sustituidos, y sus mezclas, estando conectado el O a un átomo de carbono alifático del radical R.

Así pues, si R es un grupo alcohilo, puede tener cualquier número adecuado de átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 6, pero también, que lleguen hasta 10, 12 ó más, pudiendo ser el grupo una cadena recta o ramificada. Los agentes de alcohilación adecuados son los halogenuros de alcohilo, incluyendo los cloruros, bromuros o ioduros. Los agentes de alcohilación no saturados, como el bromuro de alilo, introducirá un radical alifático no saturado en los agregados. Los éteres tales como los derivados metilo, etilo, etc., son también convenientemente preparados por medio de sulfatos de dialcohilo, como sulfato de metilo, sulfato de etilo, etc. Los agregados se pueden mezclar con el agente y con un cáustico, y calentarlos a temperaturas de hasta 100°C o superiores, para producir el derivado. Otros derivados éter considerados aquí, todavía, son los éteres propílico, butílico y amílico. Se preparan éteres mixtos, como éter etil-butílico, éter etil-propílico, y semejantes, utilizando una mezcla de los agentes de alcohilación apropiados, o una mezcla de sulfato de alcohilo, etc. Puede advertirse que, como las unidades de anhidroglucosa de las cadenas de agregados, contienen tres grupos hidroxilo, resulta posible convertir todos estos tres



75 HSN.

grupos en alcoxi, y cuando esto ocurre en cada unidad de anhidroglucosa de los agregados de cristalita, se dice — que el derivado resultante tiene un grado de sustitución de 3. Si sólo se han eterificado dos grupos hidroxilo por —
5 cada unidad, el derivado tiene un grado de sustitución de dos, y si sólo se ha eterificado un grupo OH, el grado de sustitución es 1. En la práctica el grado de sustitución es, por lo general, inferior a 3, siendo difícil conver—
tir todos los grupos hidroxilo. Los éteres de alcohilo son
10 útiles para preparar fibras y películas, cuando se utilizan agregados de grado de polimerización medio nivelado — superior, y para recubrimientos y aprestos, cuando los — agregados son de índices de grado de polimerización medio nivelado inferiores.

15 El radical R en el grupo éter o alcoxi, —OR, puede, ser aralcohilo, el cual se puede considerar que es un grupo alcohilo sustituido, o en un sentido más amplio, un radical alifático sustituido. Ejemplos específicos de radicales R incluyen bencilo, metil bencilo, fenetilo, fenilpropilo, etc. Los agentes de eterificación adecuados son
20 halogenuros de aralcohilo, tales como cloruro de bencilo. Los agregados de cristalita pueden ser convertidos, primeramente, en el agregado de cristalita de alcali celulosa, como, por ejemplo, mezclando los agregados y un cáustico, cuya reacción puede proceder casi inmediatamente, aunque
25 si la mezcla se deja en reposo durante algún tiempo, el cáustico queda bien distribuido en los agregados, pudiendo conseguirse, así, una reacción más uniforme cuando los agregados de cristalita se tratan con, por ejemplo, cloruro de bencilo. La reacción última transcurre, por lo gene
30



ral, a 100-130°C, y, preferiblemente, a 100-110°C; al final de la reacción, se puede utilizar un disolvente tal como isopropanol, para separar por disolución el cloruro de bencilo sin reaccionar y cualesquiera subproductos, --
5 después de lo cual se filtra el precipitado y luego se purifica. Otros disolventes útiles, además del isopropanol, son el etanol, butanol y alcoholes similares de peso molecular bajo, así como los éteres de peso molecular bajo. Se pueden preparar éteres mixtos de alcohilo-aralcohilo, --
10 tales como éter etil-bencílico, utilizando como agente de alcohilación una mezcla de cloruro de etilo y cloruro de bencilo. Los derivados éter bencílicos son de un interés particular como agentes de recubrimiento de películas.

Otros radicales alifáticos sustituidos para el grupo R en el -OR, son el carboxialcohilo, hidroxialcohilo, cianalcohilo, alcoxialcohilo, aralcoholoxialcohilo, dialcoholaminoalcohilo, etc.

Los éteres de carboxialcohilo se preparan por reacción de los agregados de cristalita con ácido alifático halogenado y un cáustico, preferiblemente, poniendo los --
20 agregados en suspensión en un diluyente tal como un alcohol o éter de peso molecular bajo, en los que el agente de eterificación y el cáustico son solubles. Los derivados resultantes se pueden purificar por lavado con agua, --
25 pero es preferible el procedimiento de purificación que consiste en dializarlos. Son típicos de estos derivados el derivado de carboximetil celulosa de los agregados de cristalita, obtenible por medio de ácido cloroacético, y útil como agente espesante para muchas aplicaciones.

30 Los éteres de hidroxialcohilo, como el éter hidro--



xietílico, se pueden preparar mezclando los agregados de cristalita con óxido de etileno bajo presión. Estos derivados tienden a ser solubles en agua y en solución alcalina acuosa, aumentando el grado de solubilidad con el contenido en óxido de etileno, el cual puede abarcar, por lo general, desde 0'9 hasta 26,0%. Los derivados, en particular los que tienen valores de grado de sustitución elevados, son capaces de formar películas transparentes a partir de soluciones acuosas. Cuando se disuelven derivados de grado de sustitución bajo en soluciones cáusticas, se pueden someter a extrusión para formar películas y filamentos. Con los agregados de cristalita de grado de polimerización medio nivelado más bajo, se pueden obtener derivados semejantes a las ceras, caracterizados por tener puntos de fusión y/o reblandecimiento definidos. Otro agente de alcoholación útil, es el óxido de propileno que forma éteres hidroxipropílicos.

Los éteres como el derivado etoxietílico, se pueden preparar etilando el éter hidroxietílico; también pueden formarse tratando las cristalitas con una mezcla de cloruro de etilo y óxido de etileno. Los derivados propiloxietílicos y benciloxietílicos se preparan de una manera similar.

Los éteres del tipo de los éteres dialcoholaminoalcohólicos se pueden obtener por reacción de un clorhidrato de cloroalcoholodialcoholamino con cristalitas de alcali celulosa.

En la clase de los éteres cianoalcohólicos, el éter cianoetílico, un miembro preferido, se puede obtener tratando cristalitas de alcali celulosa, producidas como se



ha descrito, con acrilonitrilo.

En la clase de los derivados éster, se preparan los derivados nitrados tratando los agregados con una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico a la temperatura ambiente. Cuanto mayor es el contenido en ácido nítrico de la mezcla ácida, más elevado es el contenido en nitrato de los derivados. Los derivados son insolubles en agua pero solubles en acetona. Debido a las elevadas concentraciones de derivado que se pueden obtener en solución de acetona, se sugiere la aplicación de estas soluciones como agentes de recubrimiento en forma de película. El derivado en forma de película es resistente a ser traspasado por el vapor de agua, cuya propiedad hace que la película sea útil como recubrimiento para materiales como la celofana, con el fin de aumentar su resistencia a los vapores de agua. Los derivados son estables al almacenamiento. El grado de sustitución puede ser bastante elevado, sobrepasando con creces un valor de 2. Como cada unidad de anhidroglucosa contiene tres grupos hidroxilo, es posible convertir estos tres grupos en nitrato, y, cuando ocurre esto en todas las unidades de anhidroglucosa de la cadena de cristalita, el derivado resultante se dice que tiene un grado de sustitución de 3. Si solamente están esterificados dos grupos hidroxilo por unidad, el derivado tiene un grado de sustitución de 2, y si se ha esterificado un grupo hidroxilo, el grado de sustitución es 1.

Un uso ventajoso del derivado nitrato, reside en la preparación de combustibles sólidos para propulsión y explosivos. Mientras que los derivados procedentes de la celulosa fibrosa de tipo corriente, dan origen por detona-



ción a subproductos que disminuyen la energía potencial -
máxima, el derivado nitrato de los agregados de cristali-
ta es capaz de suministrar una detonación más eficaz, de-
bido a que la formación de subproductos indeseables tien-
de a ser reducida, cuando no evitada. Además, la estabili-
dad al almacenamiento de los derivados de agregados de --
cristalita es superior.

Los esteres sulfato se preparan por reacción de los
agregados de cristalita con ácido sulfúrico a una tempera-
tura baja. Resulta conveniente utilizar un diluyente, tal
como un alcohol de peso molecular bajo, para disolver el
ácido. El derivado es insoluble en agua, acetona y alco-
hol. Mezclando el derivado con sosa cáustica, se convier-
te en la sal sódica soluble en agua, la cual es capaz de
formar recubrimientos en forma de película flexible y --
transparente, a partir de una solución acuosa.

Los esteres fosfato se pueden preparar por reacción
de los agregados con una mezcla de ácido fosfórico y pen-
tóxido de fósforo a temperaturas bajas, por ejemplo, de -
t a 10°C aproximadamente.

Los esteres acetato se forman tratando los agrega-
dos con anhídrido acético, utilizando un catalizador alcali-
no o ácido, siendo preferible este último para una reac-
ción más rápida. Es de interés el hecho de que los deriva-
dos acetato proporcionan películas transparentes y claras
a partir de una solución, mientras que el derivado de la
celulosa fibrosa corriente proporciona películas translú-
cidas, pero no transparentes.

Los esteres butirato y propionato se producen de la
misma manera que los acetatos, con la excepción de que, -



26 mar. 1937

como es natural, el agente de esterificación es anhídrido propiónico y anhídrido butírico, respectivamente. Los ester⁵es mixtos de acetato butirato resultan del uso de una mezcla de anhídridos acético y butírico; de una manera si milar se preparan los ester⁵es mixtos acetato propionato y propionato butirato.

Otros derivados comprenden ester⁵es de ácido nitroso que se pueden obtener por reacción de los agregados con un nitrito y ácido sulfúrico; los ester⁵es de ácido fosforoso se producen por reacción de los agregados con tricloruro de fósforo; los éster⁵es del ácido hipocloroso se forman con ayuda de ácido hipocloroso; los ester⁵es del ácido bórico se forman a partir de agentes como el tricloruro de boro o el anhídrido bórico; los ester⁵es del ácido sulfuroso se preparan por medio de cloruro de tionilo. Tam-
bién se pueden preparar sulfonatos por reacción de los -- agregados con un halogenuro de ácido aralcohilsulfónico, -- tal como cloruro de bencilsulfonato sódico, en presencia de álcali; los ester⁵es tiocianato, utilizando tiocianato sódico o ácido tiociánico, empleando calor y presión; y --
los derivados sulfinato con la ayuda de ácido sulfínico y el anhídrido de ácido. Los ester⁵es de ácidos orgánicos, -- en general, se pueden obtener por reacción de los agrega-
dos con un anhídrido de ácido o un cloruro de acilo, bajo
condiciones adecuadas. Los grupos acilo, RCO-, así intro-
ducidos en los agregados son variables dependiendo del va-
lor del grupo alcoholo, R, el cual contiene preferiblemen-
te de 1 a 6 átomos de carbono, pero puede ser superior, --
llegando hasta 10, 12, 16 ó 18 ó más átomos de carbono.
En lugar de alcoholo, R puede ser arilo o aralcoholo, tal



como fenilo o bencilo, en cuyo caso resultarían esteres --
benzoato y fenilacetato. Los esteres ftalato se pueden --
preparar por calentamiento con ácido ftálico o el anhídri
do, por lo general en presencia de pequeñas cantidades de
5 cloruro de zinc. Los formiatos se obtienen como resultado
del calentamiento con ácido fórmico. Los ácidos superio--
res, como el láurico y esteárico, que tienden a ser menos
reactivos, proporcionan lauratos y estearatos por calenta
miento a temperaturas elevadas, en presencia de, por ejem
10 plo, ácido sulfúrico. Los lactatos se pueden obtener por
reacción de ácido láctico y cloruro de tiamilo sobre los
agregados; los naftenatos por el empleo de cloruro del --
ácido nafténico; los oxalatos utilizando ácido oxálico, --
los crotonatos por medio del anhídrido crotónico en pre--
15 sencia de ácido sulfúrico como catalizador; los cinsmatos
a partir del cloruro de cinamilo a una temperatura de --
aproximadamente 100 a 120°C. En muchas de estas prepara--
ciones resulta ventajoso utilizar un disolvente para el --
reactivo y/o derivado.

20 Otros derivados interesantes comprenden aquellos en
que las cadenas de agregados de cristalita son modifica--
das antes de la formación de los derivados. Durante la hi
drólisis ácida del material celulósico para formar longi
tudes de cadena uniformes de agregados de cristalita de -
25 celulosa, cada cadena así producida tiene un grupo aldehi
do potencial en un extremo. Como este grupo puede sobrevi
vir a la conversión de los agregados en un derivado, el -
derivado resultante está caracterizado por tener este gru
po en la posición del carbono 1 de las unidades termina--
30 les de anhidroglucosa de las cadenas de agregados. Por -



ejemplo, un derivado que se considera es el carboxílico, formado por oxidación de los agregados con dióxido de nitrógeno, estando formado el grupo carboxilo en la posición del carbono 6, y el grupo aldehído potencial sobre el carbono 1. Si se desea, se pueden tratar los agregados de partída con un agente reductor, tal como borohidruro sódico, para reducir los grupos aldehído potenciales a hidroxilo; las unidades terminales de las cadenas de agregados de cristalita, tendrían, entonces, únicamente grupos hidroxilo como grupos funcionales, habiendo presentes un total de cinco grupos hidroxil. Los agregados de cristalita producidos pueden ser convertidos, a continuación, en derivados de oxidación. Los obtenidos por medio de peróxido de hidrógeno o dióxido de nitrógeno son ilustrativos de este último, teniendo los derivados resultantes un grupo carboxilo sobre el carbono 1, y teniendo, por lo general, uno o más grupos carboxilo en otras posiciones. Reduciendo los grupos aldehídicos extremos, el derivado resultante tiende a ser más estable en un medio alcalino. El borohidruro se añade, preferiblemente, en pequeñas cantidades sucesivas a una dispersión acuosa de los agregados, siendo mantenida la temperatura en o próxima a la temperatura ambiente, aunque puede alcanzar hasta aproximadamente 50°C. Una vez completada la reacción, se puede destruir cualquier exceso de reactivo presente, por adición de ácido. Otros agentes reductores útiles son los borohidruros alcalinos tales como los de potasio y litio, los alcóxidos de aluminio, y, también, los alcóxidos de sodio, magnesio, circonio y estaño, empleándose estos alcóxidos, por lo general, en solución alcohólica. El isopropóxido -



de aluminio disuelto en isopropanol y el etóxido de aluminio disuelto en etanol, son, por lo general, agentes reductores utilizados. Todavía otros agentes incluyen halogenuros de alcoxi magnesio, hidruros de litio aluminio, sodio y amalgama de sodio, amalgama de aluminio, polvo de zinc con ácido acético, etc.

En lugar de reducir los grupos aldehídicos extremos en los agregados, según se ha descrito, se pueden oxidar a carboxilos, y convertir el material agregado resultante en un derivado conveniente. Después de la eterificación de estos agregados de cristalita oxidados, el derivado resultante tendría grupos carboxilo en los extremos de cadena que intervinieron, tendiendo, al igual que el derivado de los agregados reducidos, a ser más estable frente a los álcalis. La etapa de oxidación puede ser ejecutada, de manera adecuada, añadiendo peróxido de hidrógeno a una dispersión acuosa de los agregados, añadiendo, a continuación, sosa cáustica para catalizar la descomposición del peróxido, y, después, calentando la mezcla mientras es alcalina, preferiblemente, a un pH de aproximadamente 11, durante varias horas a 100°C o en sus proximidades. Otro agente útil es el hipoclorito sódico, el cual se mezcla con los agregados a la temperatura ambiente, se ajusta, a continuación, el pH hasta un valor alcalino de por lo menos 10,4, y preferiblemente 11,8, y después de dejar en reposo varias horas se filtra la solución. Otros agentes oxidantes útiles incluyen el hipoclorito cálcico, dióxido de nitrógeno, ácido crómico, permanganato, etc. También son agentes oxidantes útiles el agua de bromo, óxido mercurico, hidroperóxidos de alcohol, oxígeno, ácido nítri-



co, óxido de plata, soluciones amoniacaes de nitrato de plata que contienen algo de álcali y perácidos como el ácido peracético.

La invención puede ser ilustrada por los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Se dispersaron en un litro de agua 50 g, aproximadamente, de agregados de cristalita de celulosa no completamente secos, que tenían un grado de polimerización medio nivelado de 220. El material no completamente seco contenía 40% de sólidos y el resto de agua, de manera que había presentes 20 g de los agregados, tomando como base su peso en seco. Los agregados tenían un tamaño de partícula en el margen de menos de 1 hasta 250 micras, de los cuales aproximadamente el 10% tenían un tamaño inferior a las 44 micras, aproximadamente el 40% estaban en el margen de 44 a 74 micras, y del 40 al 50% estaban por encima de las 74 micras. A la dispersión se añadieron 96 g de ácido periódico, haciendo la mezcla resultante 0,5 molar con respecto a este ácido, o de una concentración de 2,6% en peso sobre una base en porcentaje. Seguidamente, se añadieron a la mezcla 49 g de ácido sulfúrico concentrado (98%), conteniendo esta última, por lo tanto, 0,49% de ácido sulfúrico, después de lo cual se agitó la mezcla a la temperatura ambiente durante 90 horas. La mezcla se filtró fácilmente y los sólidos blancos resultantes se lavaron completamente con agua. El producto contenía el derivado dialdehído de los agregados de partida; estaba constituido por un material poroso, esponjoso o cauchoide,



fácilmente triturable, granulable, y completamente soluble en álcali. Tenía un índice de cobre de 60 aproximadamente.

5 Después de filtración y lavado con agua, una parte del derivado de dialdehído de este ejemplo se sometió a secado en una estufa a 65°C y a presión atmosférica. En el curso de la operación de secado, el derivado se transformó en una masa plástica transparente.

Ejemplo 2

10

Se preparó un derivado mixto que contenía aldehído y carboxilo, mezclando, primeramente, 1500 g de agregados de cristalita de celulosa no completamente seca, de la clase utilizada en el Ejemplo 1, con 2800 cc de solución acuosa de hipoclorito sódico (que contenía 5% en peso de cloro) a la temperatura ambiente, y la mezcla resultante se diluyó con agua hasta un volumen de 4000 cc. El contenido de cloro de la solución diluída fué de 3,5% en peso. El pH de la solución que era alcalino, se ajustó, a continuación, hasta 7,0 y se dejó en reposo la solución durante la noche. Se filtró y la torta de filtración se lavó con agua para obtener un material pastoso de color blanco, que tenía un índice de cobre de 27,6. Los agregados de partida tenían un índice de cobre de 2,6.

15

20

25

Ejemplo 3

Se preparó un derivado mixto que contenía aldehído y carboxilo, formando una mezcla de 55 g de agregados de la clase utilizada en el Ejemplo 1, y 220 g de peróxido de hidrógeno (solución al 30% en peso), añadiendo agua, a

30



5 continuación, hasta constituir un volumen total de 1100 -
cc. El contenido en peróxido de la solución completa fué
del 6% en peso. A continuación, se añadieron a la mezcla
5,5 g (0,5% en peso) de sosa cáustica, para catalizar la
descomposición del peróxido. La mezcla se calentó a 90-95
20 2C durante 5 horas, después de lo cual se vertió sobre un
filtro, pasando la mayor parte de la mezcla a través del
filtro. En otras palabras, el derivado estaba tan disper-
sado en la solución, que no podía separarse por filtra-
ción.

10

Ejemplo 4

15 Se dispersó una cantidad de 20 g de agregados de --
cristalita de celulosa que tenía un grado de polimeriza-
ción medio nivelado de 220, en 500 cc de tetracloruro de
carbono, a la temperatura ambiente, y a continuación se -
colocó la mezcla en un frasco de presión. A través del --
contenido del frasco se hizo burbujear dióxido de nitróge
no líquido, juntamente con su dímero que se forma cuando
20 el dióxido entra en contacto con el aire, durante perío-
dos de 2 a 3 minutos, espaciados de 20 en 20 minutos a lo
largo de 1 hora. Después de dejar en reposo el contenido,
se sacó el producto del frasco, se lavó completamente con
tetracloruro de carbono y, a continuación, con acetona.
25 Los sólidos se secaron en una corriente de aire forzado a
602C, durante una hora, para obtener un derivado carboxí-
lico en forma de un polvo blanco, el cual era soluble en
una solución acuosa diluída de cáustico. Se determinó que
el contenido en carboxilo del derivado, era del 0,68% en
30 peso.

30



59 h.u.

5 Se repitió el experimento precedente, con la excepción de que se hizo burbujear dióxido de nitrógeno a través de la mezcla en el frasco a presión, durante un período de 10 minutos, después de lo cual se agitó la mezcla durante 1-1/2 horas, se filtró y se lavó. El contenido en carboxilo fué del 1,35%.

10 El experimento se repitió de nuevo, utilizando 5 g de agregados y 85 g de tetracloruro de carbono. A esta mezcla se añadieron 15 g de dióxido de nitrógeno a 25°C, durante un tiempo total de 2-1/4 horas, aproximadamente. Se sacó del frasco el producto resultante, se lavó, se secó, y se encontró por análisis que contenía 3,52% de carboxilo.

15 Continuando el experimento último, con la excepción de que el dióxido de nitrógeno se hizo reaccionar con los agregados durante aproximadamente 17-1/4 horas, se encontró que el producto resultante contenía 7,8% de carboxilo. Sobre un tiempo de reacción de 40 horas, el contenido en carboxilo fué de 12,2%.

20

Ejemplo 5

25 Una parte del derivado dialdehído del Ejemplo 1 se convirtió en un derivado carboxílico mezclando 55 gramos del primero con 220 gramos de solución de peróxido de hidrógeno al 30%. A continuación, se añadió agua hasta formar 1.100 cc. de solución, siendo el contenido en peróxido después de la dilución, del 6%. Seguidamente, se añadió 0,5% en peso de ácido sulfúrico para catalizar la descomposición del peróxido. La mezcla se calentó durante 5
30 horas a 90-95°C, y, al final de este período, se filtró -



la mezcla, obteniéndose un polvo blanco que se secó a la temperatura ambiente.

Ejemplo 6

5 Se preparó el derivado dialdehído por un procedimiento electrolítico. Primeramente, se prepararon las siguientes soluciones: (a) una solución que contenía 110 gramos por litro de iodato sódico, (b) una solución de 264 gramos por litro de sulfato sódico, y (c) una solución que
10 contenía 46,6 gramos por litro de ácido acético y 24,4 -- gramos por litro de acetato sódico. Estas tres soluciones se reunieron para formar 3 litros de una solución total -- que tenía un pH de 2,7, y se dispersaron en ella 200 gra--
15 mos de agregados de celulosa no completamente secos, que tenían un grado de polimerización medio nivelado de 220. El material no completamente seco contenía 50% de agua y 50% de agregados. Seguidamente, se colocó la dispersión -- en una célula electrolítica que comprendía un recipiente de vidrio con un ánodo de dióxido de plomo y una plurali--
20 dad de varillas de acero como cátodo, y que estaba provisto de medios de agitación. La solución se sometió a electrolisis, haciendo pasar una corriente continua de 6 empe--
25 rios a su través, a una tensión de 8-10 voltios. Durante la electrólisis, se formó continuamente ácido peryódico -- en el ánodo, sirviendo este material para oxidar los agre--
30 gados. La electrólisis se realizó durante un período de -- 16 horas, después de lo cual se filtró el electrolito, la vándose con agua la torta de filtro para eliminar los com-- puestos de iodo. El material sólido era insoluble en agua y tenía un índice de cobre de 59.



Se prepararon cantidades adicionales de derivado dialdehído repitiendo el procedimiento precedente, pero utilizando un tiempo de electrólisis de 32 horas.

Ejemplo 7

5

Una parte del derivado dialdehído húmedo del Ejemplo 1, filtrado, se secó al aire hasta un contenido en humedad de aproximadamente 20% en peso, colocándolo, a continuación, en una prensa Carver, donde se prensó a una temperatura de 93° aproximadamente y una presión de 703.080 gramos/cm², durante 15 minutos, para formar un disco de 3 mm. aproximadamente de espesor y 5,5 cm. de diámetro. El disco, identificado con el número 1, era semitransparente. Al mismo tiempo, se preparó otro disco, número 2, a partir del material de agregados de cristalita de partida, utilizando las mismas condiciones. El disco número 1 tenía una densidad aparente de 1,46-1,47, y el número 2 tenía una densidad aparente de 1,38. Después de colocar los dos discos en una atmósfera de humedad relativa del 95%, a la temperatura ambiente, y observar el estado de los discos con el paso del tiempo, se comprobó que el disco número 1 formado a partir del derivado dialdehído, era mucho más insensible a la humedad. Así pues, después de 24 horas el disco número 1 no había cambiado sustancialmente, mientras que el disco número 2 estaba blando y se había hinchado de manera apreciable. Colocando en agua muestras adicionales de los dos discos, el disco número 1 exhibió un ligero hinchamiento, pero retuvo su forma durante 24 horas (después de lo cual se interrumpió el ensayo), mientras que el disco número 2 se desintegró completamente en

10

15

20

25

30



cosa de minutos.

Ejemplo 8

5 Se ensayaron las propiedades dieléctricas de mues--
tras nuevas de los discos números 1 y 2, preparadas como
en el ejemplo precedente, juntamente con un disco identi-
ficado como núm. 3, que contenía un dieléctrico comercial
de alta calidad fabricado a partir de tejido de algodón.
Se utilizaron los tres discos como materiales dieléctri-
10 cos y se sometieron durante 168 horas a la acción de una
corriente alterna que tenía una frecuencia de 1.000 ci-
clos por segundo, a una temperatura de 21°C y una humedad
relativa de 95%. Al cabo de este tiempo se determinó que
las constantes dieléctricas y los factores de disipación
15 de los materiales, eran como sigue:

	<u>Nº 1</u>	<u>Nº 2</u>	<u>Nº 3</u>
Constante dieléctrica	12,4	56,4	14,3
Factor de disipación	0,102	0,402	0,282

20 Aunque las constantes dieléctricas de los números 1
y 3 no son significativamente diferentes, los factores de
disipación representan una diferencia significativa, sien-
do la del nº 1 evidentemente superior. En idénticos ensa-
yos, con la excepción de que se realizaron a una humedad
25 relativa del 57%, las constantes dieléctricas de los núme-
ros 1, 2 y 3 fueron de 7,7, 6,1 y 5,0, respectivamente, -
siendo los factores de disipación de 0,05, 0,03 y 0,106,-
respectivamente, y aunque estos datos no son significativa-
mente diferentes, indican que el disco nº 1, que contiene
30 el derivado dialdehído, es un material eficaz.



Ejemplo 9

Se prepararon cinco discos, identificados como A, B, C, D y E. El disco A se preparó a partir de 10 g de agregados de cristalita que tenían un grado de polimerización medio nivelado de 220, teniendo los agregados el tamaño de partícula y la distribución de tamaños que se describen en el Ejemplo 1. El disco B se preparó a partir de 7,5 g del material de agregados precedente, y 2,5 gramos del derivado dialdehído del Ejemplo 1.

El disco C se preparó a partir de 5 g de dichos agregados y 5 g de dicho dialdehído. El disco D se preparó a partir de 2,5 g de los agregados y 7,5 gramos del dialdehído; y el disco E se preparó a partir de 10 g de dialdehído. Todos los discos se prensaron a 421.848 g/cm^2 durante 1/2 horas a 85°C , y en presencia del 15% de humedad. Como es evidente, el contenido en agregados de los discos abarcaba desde 100% pasando por 75%, 50% y 25%, hasta 0%; e inversamente, el contenido en dialdehído abarcaba desde 0% hasta 100%. Los discos tenían un diámetro de 5,5 cm y un espesor de 3 mm. Cada uno de ellos se sumergió en un recipiente que contenía aproximadamente 300 cc de agua a la temperatura ambiente, y se dejaron estar durante durante 1-1/4 horas después de lo cual se sacaron y se examinaron. El disco A se partió en el agua después de sólo 30 segundos, y empezó a desprenderse en escamas al cabo de 3 minutos. Era muy blando al tacto y se desintegraba fácilmente al ser manipulado. Al volver a colocar los pedazos en el agua y agitar, se dispersó fácilmente. El disco B retuvo su forma a lo largo de todo el período de inmersión, pero se hinchó visiblemente. Era blando al tacto y se rom



pía fácilmente; sin embargo, no se dispersó cuando se le introdujo en agua de nuevo y se agitó. El disco C retuvo su forma y exhibió un hinchamiento visible sólo ligeramente en sus bordes; el disco era resistente, y sólo se podía romper después de aplicarle una considerable fuerza - con las manos; aplicando la uña del dedo pulgar contra el borde del disco se podía rayar ligeramente. El disco D re- tuvo su forma muy bien, no mostrando ningún hinchamiento visible ni aún en sus bordes; era difícil de rayar en sus bordes con la uña del dedo pulgar, y muy difícil de romper con la mano. El disco E parecía no haber variado su estado original. Su superficie rechazaba el agua con mucha facilidad, al contrario que cualquiera de los otros discos. Resultaba muy difícil cortar sus bordes con la uña del dedo pulgar, y no se podía romper el disco con la mano.

Puede señalarse que si se hubiera formado un grupo conteniendo carbonilo en cada unidad de anhidroglucosa -- original de los agregados de cristalita, se hubiera dicho que el derivado resultante tenía un grado de sustitución de 1, mientras que si se hubieran formado en cada unidad 2 de estos grupos, el grado de sustitución habría sido 2. Aunque el grado de sustitución de los derivados descritos arriba, es variable, es en cada caso por lo menos superior a 0,01.

Ejemplo 10

200 gramos de cristalitas no completamente secas, -- con un grado de polimerización medio nivelado de 220 y -- conteniendo 40% de sólidos y 60% de agua, se pusieron en



suspensión en 600 cc de isopropanol y, a continuación, se añadieron 56 g de ácido cloroacético (ClCH_2COOH) y 78 g de lentejas de sosa cáustica. La reacción continuó durante 18 horas a la temperatura ambiente, después de lo cual se separaron los sólidos de la mezcla, se lavaron con isopropanol, y se secaron a 65°C . El polvo ligeramente amarillo resultante, contenía el derivado impuro de éter carboximetil sodio de los agregados de cristalita; era soluble en álcali y hasta el 20% en peso en agua. Neutralizando la mezcla de reacción precedente, se obtiene el derivado éter carboximetílico en un estado finamente dispersado en el medio líquido. Es de interés en la preparación de ambos derivados precedentes, en comparación con los derivados de la celulosa fibrosa corriente, el hecho de que la cantidad de agregados de cristalita que puede ser convertida es de, por lo menos, dos veces la cantidad de celulosa fibrosa corriente.

Ejemplo 11

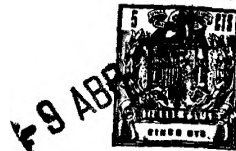
Se añadieron 64 g de lentejas de sosa cáustica, a 45 g de agregados no completamente secos, como se utilizaron en el Ejemplo 10, que contenían 40% de sólidos. La mezcla se dejó en reposo a 22°C durante la noche, para formar agregados de cristalita de alcali celulosa, resultando una masa pastosa. A continuación, se añadieron 100 cc de cloruro de bencilo del 99,9%, y se llevó la temperatura hasta 130°C durante 5 horas. Se añadieron cantidades adicionales de cloruro de bencilo, de la manera siguiente: 20 cc después de las primeras dos horas y 12 cc después de las primeras cuatro horas. Esto dió una adición total de 32 cc



de cloruro de bencilo. Al final de la reacción, se añadie
ron 350 cc de isopropanol a la masa de reacción, obtiéndo
se una solución ligeramente amarilla y homogénea, la cual
se neutralizó, a continuación, con ácido sulfúrico al 10%.
5 Por filtración, lavado con isopropanol, y secado, se obtu
vo un polvo blanco, y se disolvió este polvo en 800 cc de
tolueno, se filtró para eliminar el material sin reaccio
nar, y se evaporó la solución en tolueno hasta obtener el
éter bencílico de los agregados de cristalita. El análi--
10 sis dió los resultados siguientes: %C 69,7, %H 6,14, --
GS=1,9. A partir de la solución en tolueno del derivado,--
se prepararon películas transparentes e incoloras, exten
diendo la solución sobre una placa de vidrio y calentando,
a continuación, en una estufa a 65°C aproximadamente. Las
15 películas se adhirieron firmemente a la placa no pudiendo
ser separadas sin romperlas. Las películas son resisten--
tes al agua y se pueden aplicar para recubrir las láminas
de celofana y semejantes, con el fin de disminuir el paso
del vapor de agua a través de las láminas, sin detrimento
20 del aspecto y otras ventajas de la celofana. Se advirtió
que la solución del derivado podría ser preparada con una
concentración considerablemente más elevada, de la que --
era posible obtener con un derivado preparado a partir de
celulosa fibrosa corriente.

25 Ejemplo 12

100 g de agregados no completamente secos, como se
emplearon en el Ejemplo 10, se mezclaron con 40 g de sosa
cáustica en 500 cc de tolueno y, a continuación, se añae--
30 dieron 75 cc de sulfato de dietilo. La mezcla reaccionó a



100°C durante 6 horas. El producto resultante era casi soluble en agua y muy difícil de filtrar. Contenía el éter etílico de los agregados de cristalita.

Ejemplo 13

5

10

100 gramos de agregados no completamente secos, como se emplearon en el Ejemplo 10, se mezclaron con 60 gramos de sosa cáustica en 500 cc. de tolueno, añadiéndose, a continuación, 94 gramos de sulfato de dimetilo. La mezcla reaccionó durante 5-1/2 horas a 90°C. El producto era casi soluble en agua y difícil de filtrar. Contenía el derivado éter metílico de las cristalitas.

Ejemplo 14

15

20

25

100 gramos del material cristalita descrito en el Ejemplo 10, se empaparon con un litro de solución de sosa cáustica en agua al 3%, se filtraron, y se prensaron hasta formar una masa que pesaba 300 gramos. Este material, que contenía cristalitas de alcali celulosa, se añadió a 500 ml. de acrilonitrilo ($\text{CH}_2=\text{CHCN}$) y se mezcló durante 1 hora a 77°C. A continuación, se filtró la mezcla y se lavó con ácido acético al 5% y, a continuación, con agua. Se secó en una estufa de tiro forzado a 70°C. Contenía el derivado éter cianoetílico de las cristalitas de celulosa, y tenía un contenido en nitrógeno de 1,5%, que correspondía a un grado de sustitución de 0,2% aproximadamente.

Ejemplo 15

30

100 gramos del material de cristalita descrito en el Ejemplo 10, se mezclaron con 800 ml. de óxido de etile



no en un recipiente a presión. La mezcla se agitó mien—
tras se calentaba sobre una placa caliente a una tempera—
tura entre 75-80°C, durante 44 horas. La presión en el in—
terior de la bomba descendió desde una presión inicial ma—
5 nométrica de 7734 gramos/cm², hasta una presión final ma—
nométrica de 70,308 gramos/cm². Se obtuvo una masa gomosa
de color pardo, que era soluble en agua, ligeramente solu—
ble en cloroformo e insoluble en acetona. Se purificó por
precipitación en acetona y centrifugación, obteniéndose —
10 un granulado de color desvaído que adquirió consistencia
córnea por secado. El producto, que contenía el derivado
éter hidroxietílico, tenía un grado de sustitución de 1,5
aproximadamente, y contenía desde 28 hasta 29% de óxido —
de etileno. Se prepararon películas transparentes a partir
15 de soluciones del producto al 10% de agua, extendiendo la
solución sobre una placa de vidrio y secando, a continua—
ción, en la estufa, a una temperatura de 65 hasta 100°C.
El derivado está caracterizado por formar una solución —
acuosa de viscosidad más baja que la de una solución del
20 derivado procedente de celulosa fibrosa corriente; cuando
se introduce en agua, la última solución forma un gel, —
aunque las dos soluciones estén en concentraciones compe—
rables por otra parte.

Ejemplo 16

25 Cincuenta gramos de los agregados del Ejemplo 10, —
se dispersaron en 500 cc. de tolueno, después de lo cual
se añadieron 100 gramos de una solución de sosa cáustica
en agua al 50%, mientras se agitaba. Los agregados no se
30 hincharon por la acción del tolueno, pero cuando se añe—



dió la solución de sosa cáustica, esta última fue absorbi-
da de tal manera por los agregados que no fué visible co-
mo fase separada en la mezcla que contenía tolueno. En --
otras palabras, los agregados adsorbieron selectivamente
5 la solución cáustica. Los agregados se hincharon ligera-
mente, pero conservaron su forma discontinua, de aspecto
de arena. A continuación, mientras se agitaba la mezcla,--
se añadieron 17 gramos del óxido de etileno líquido. Se -
continuó el mezclado durante aproximadamente 45 minutos,--
10 después de lo cual se filtró la mezcla y se recogió el de-
rivado éter hidroxietílico de los agregados.

Utilizando en el Ejemplo precedente, la celulosa fi-
brosa corriente, en lugar de los agregados, dicha celulo-
sa se hinchó hasta un grado tal después de la adición del
15 cáustico, que la mezcla no se pudo continuar agitando en
el recipiente, produciéndose un gel fibroso y pastoso.
Con el fin de esterificar esta masa pastosa, es necesario
desmenuzarla en forma de un granulado y tratar, a conti-
nuación, este último con óxido de etileno gaseoso en un -
20 equipo a presión.

Ejemplo 17

Se preparó un derivado nitrato de bajo contenido en
nitrógeno, introduciendo 5 gramos de cristalita de celulo-
sa triturada en seco, que tenía un grado de polimeriza-
25 ción medio nivelado de 220, en 100 cc. de una solución --
ácida de la composición siguiente: 21% de ácido nítrico,--
66,5 de ácido sulfúrico y 12,5% de agua, sobre una base en
peso. Los agregados se hicieron reaccionar en el ácido du-
30 rante 1 hora a la temperatura ambiente, y después se fil-



traron y lavaron. El material se limpió de ácido sulfúrico por lavado, sumergiéndolo en agua hirviente. Era insoluble en agua pero completamente soluble en acetona. Su contenido en nitrógeno fué del 10,5 %, lo que correspondía a un grado de sustitución de 1,9. Se prepararon películas transparentes a partir de una solución del derivado en acetona al 10%, extendiendo la solución sobre una placa de vidrio y secándola en una estufa a 65°C. Una parte del derivado se almacenó en estado seco, durante un período de 6 meses, encontrándose que era todavía estable.

En comparación con los derivados nitrato de la celulosa fibrosa corriente, los derivados nitrato de los agregados podían ser preparados con rendimientos considerablemente mayores, produciendo soluciones de viscosidad notablemente más baja, a partir de las cuales se obtuvieron películas más transparentes.

Ejemplo 18

Se preparó un éster sulfato tomando 200 gramos de los agregados de cristalita empleados en el Ejemplo 17, y mezclando los mismos durante 4 horas con 2.400 gramos de un baño sulfatante compuesto de 1.044 ml. de ácido sulfúrico del 96% y 606 ml. de isopropanol. La temperatura se mantuvo por debajo de los 10°C, para evitar la carbonización. Después se diluyó la masa hasta 5 veces su volumen con isopropanol, y se dejó sedimentar. Se decantó el líquido transparente y se lavaron los sólidos con isopropanol, hasta que se eliminó el ácido libre, después de lo cual se lavaron los sólidos con acetona por dos veces, para eliminar el alcohol, y se secaron para obtener un pro-



ducto blanco insoluble en agua, que contenía un éster sulfato de los agregados.

5 El derivado sal sódica del éster precedente se preparó dispersándolo en alcohol y mezclándolo, a continuación, con sosa cáustica. Los sólidos resultantes se lavaron con alcohol y acetona, demostrando por análisis un contenido en azufre del 5,4%. La sal blanca dió una solución amarilla en agua. A partir de una solución acuosa al 15% de la sal, se preparó una película transparente, flexible y ligeramente amarilla.

10

Ejemplo 19

Una cantidad de agregados no completamente secos, correspondiente a 25 gramos de sólidos, y teniendo un grado de polimerización medio nivelado de 220, se lavó con 15 porciones sucesivas de piridina, mezclándose, a continuación, con 750 gramos de piridina y 500 gramos de anhídrido acético del 97%. Esta mezcla se refluó durante 12 horas, sirviendo la piridina como catalizador alcalino. La 20 solución turbia de color oscuro resultante, después de unos procedimientos de separación y purificación normales, proporcionó 13,6 gramos de una fracción soluble en cloroformo, de color negro grisáceo, y 0,56 gramos de una fracción soluble en acetona de color ligeramente tostado. La 25 fracción más grande, que contenía un derivado acetato de los agregados, tenía un contenido de acetilo del 39,6%, correspondiente a un grado de sustitución de 2,4.

Ejemplo 20

30 Treinta gramos de agregados, como se utilizaron en



5 el Ejemplo 17, que tenían un contenido en agua de aproximadamente 1% o menor, se mezclaron con 60 gramos de anhídrido acético del 97%. Al cabo de 10 minutos, se añadieron 300 cc. de ácido acético concentrado (99,7%) y 1,5 cc. de ácido sulfúrico concentrado (98%), este último para proporcionar un catalizador ácido. La reacción fué exotérmica, y la temperatura subió hasta 50°C aproximadamente. La solución fué completa en el espacio de unos 15 a 20 minutos. Por precipitación añadiendo agua, se obtuvo un material céreo, puro y de color blanco, que contenía un éster acetato de las cristalitas. Era soluble en cloroformo.

15 Se prepararon películas transparentes, a partir de la mezcla de reacción de este derivado. En uno de los casos, se extendió una capa de la solución, de un espesor de 76,0 a 152,0 milésimas, sobre una placa de vidrio de 19 cm x 38 cm y se sumergió la placa en una solución de ácido acético al 10%, durante aproximadamente 3 minutos, lavándose, a continuación, con agua y secándola. Se obtuvo una película quebradiza transparente y de color claro.

20 En las condiciones anteriores, no se pudo preparar un derivado acetato de la celulosa fibrosa corriente. Los derivados corrientes requieren que la pulga de celulosa sea cuidadosamente secada hasta un contenido en agua crítico, comprendido en el margen de 5 a 6% en peso, o de otra manera no se pueden preparar los derivados. Incluso cuando la pulga corriente se seca apropiadamente, hasta el contenido en agua apropiado, requiere aproximadamente 6 horas para la preparación del derivado, en contraste con el éster de los agregados de cristalita, el cual, como se ha señalado, se preparó en 20 a 30 minutos. Como se



ha señalado también, las soluciones de derivados corrientes, proporcionaron películas translúcidas más bien que transparentes.

5 En comparación con los derivados preparados a partir de celulosa fibrosa corriente, los derivados de los agregados se distinguen de varias maneras, como se ha indicado parcialmente por lo menos en los ejemplos. Los derivados de agregado son capaces de una preparación más simplificada, proporcionando un producto más homogéneo, más limpio, y más transparente, y haciendo posible que tome parte en la reacción una cantidad mayor de los agregados. El derivado tiene invariablemente una forma no fibrosa y en partículas, mientras que los derivados de la celulosa fibrosa corriente, están en forma fibrosa. También en el caso de los agregados de cristalita, un número mayor de anillos de anhidroglucosa tiende a tomar parte en la reacción. La sustitución en los anillos de anhidroglucosa de los agregados, tiende a ser más uniforme, en particular, a los niveles más bajos de grado de sustitución, es decir, un número mayor de anillos tiende a ser sustituido. En particular, como se ha señalado en el Ejemplo 1, el comportamiento, por secado a 65°C, del derivado dialdehído de los agregados, es único; los derivados de la celulosa corriente, no exhiben este comportamiento. En relación con esto es además interesante la utilidad de los derivados carboxílicos de los agregados, como agentes de formación de turbidez, cuya función no poseen los derivados de la celulosa usual. También, los derivados éter y éster, tales como hidroxietilo, de los agregados de cristalita de índices de grado de polimerización medio nivelado más

10

15

20

25

30



bajos, muestran puntos de fusión y/o reblandecimiento, un fenómeno que no se encuentra en los derivados éter de la celulosa corriente. Las soluciones de los esteres de agregados de cristalita son de una viscosidad más baja, a --
5 igualdad de las demás condiciones, y simplificándose de este modo sustancialmente su uso; también es superior la estabilidad al almacenamiento de estos últimos esteres.

10

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:
15

1. Un procedimiento para preparar un producto nuevo, caracterizado porque se hacen reaccionar agregados de --
cristalita de celulosa que tienen un grado de polimerización nivelado, con un agente oxidante, eterificante o esterificante, estando además caracterizados dichos agregados de cristalita por la uniformidad de las longitudes de
20 sus cadenas de anhidro glucosa constituyente.

2. Procedimiento de acuerdo con el punto 1, caracterizado porque los agregados de cristalita tienen un grado de polimerización nivelado medio de 15 a 375 unidades de
25 anhidroglucosa, una pureza química de, por lo menos, 95%, y un tamaño de partícula inferior a las 250 micras.

3. Procedimiento de acuerdo con los puntos 1 ó 2, caracterizado porque las cadenas de anhidroglucosa constituyente de dichos agregados de cristalita, tienen un gru-
30

9 ABR



po aldehído potencial, o un grupo hidroxilo o un grupo --
carboxilo, en la posición del carbono 1 de sus unidades --
de anhidroglucosa terminales.

5 4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de los --
puntos 1 a 3, caracterizado porque el producto tiene una
pluralidad de enlaces carbonilo incorporados en radicales
aldehído, carboxilo, o radicales mixtos aldehído-carboxi-
lo.

10 5. Procedimiento de acuerdo con el punto 4, caracte
rizado porque el producto comprende un derivado aldehído
en el cual los radicales aldehído están, preferiblemente,
en las posiciones de los carbonos 2 y 3 de, por lo menos,
una parte de las unidades de anhidroglucosa.

15 6. Procedimiento de acuerdo con el punto 4, caracte
rizado porque el producto comprende un derivado carboxilo
en el cual los radicales carboxilo están, preferiblemente,
en las posiciones de los carbonos 2 y 3 ó 6 de, por lo me
nos, una parte de las unidades de anhidroglucosa.

20 7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de los --
puntos 4 a 6, caracterizado porque el grado de sustituu-
ción de dichos radicales que contienen carbonilo de las --
cadenas de los agregados de cristalita, es de, por lo me-
nos, 0,01 radical por unidad de anhidroglucosa de dichas
cadenas.

25 8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de los --
puntos 1 a 3, caracterizado porque el producto tiene una
pluralidad de grupos -OR en los cuales O es oxígeno y R --
es un radical alifático, un radical alifático sustituido
o una mezcla de los mismos, estando unido dicho oxígeno a
30 un átomo de carbono alifático del radical R.



9. Un procedimiento para preparar un producto nuevo a partir de agregados de cristalita de celulosa.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de cuarenta hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 9 ABR. 1962
Alberto de Ezabura
Por Poder,