

- 2 OCT. 1964

P.27.613

Fall 795 N
Pat-Ku/De



304583

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 NITROCHEMIE G.m.b.H., entidad alemana, establecida en Aschau/Krs. Mühlendorf (Obb), República Federal Alemana, por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE PRODUCTOS RETICULADOS PARTIENDO DE CELULOSA "

El invento concierne a un nuevo procedimiento para la fabricación de productos de celulosa y derivados de celulosa, tales como, especialmente, esteres y eteres de celulosa con ventajosas propiedades hasta ahora no logradas. Especialmente es posible obtener productos claros y transparentes de forma sencilla y variar sus propiedades, dentro de un amplio campo, según el fin de utilización deseado.

5 Se conocen una cantidad de procedimientos para la reticulación de celulosa o derivados de celulosa. Por ejemplo se propuso hacer reaccionar nitrocelulosa con esteres polifun-

10



cionales. Además, se sabe hacer actuar halogenuros de ácidos
o halogenuros, polifuncionales, de los elementos de los gru-
pos tercero-sexto principales y subgrupos del Sistema Perio-
dico en presencia de bases. También se conoce la reacción
5 con isocianatos polifuncionales en presencia de catalizado-
res tales como acetyl-acetonato de hierro.

En la reticulación de nitrocelulosa con halogenuros
de ácidos, o halogenuros, de los elementos de los grupos ter-
cero a sexto en presencia de bases se forman sales tales co-
mo, por ejemplo, cloruro de piridinio, las cuales causan una
10 descomposición del producto de la reticulación. Una reticu-
lación de nitrocelulosa con ésteres conduce, con la separa-
ción simultánea del alcohol, a productos de limitado grado
de reticulación, cuyas posibilidades de utilización son li-
mitadas. En la reticulación con isocianatos es precisa la
15 adición de catalizadores, que generalmente, originan un cambio
de color del producto reticulado. Además de esto, esta cla-
se de reacción precisa largos períodos de reacción.

El procedimiento de la presente solicitud evita estas
20 desventajas, es ejecutable sencilla y económicamente y se
puede variar de forma múltiple por variación de los compo-
nentes y de las condiciones de reacción. Esta caracterizado
porque la celulosa o el derivado de celulosa es hecho reac-
cionar con el anhídrido de un ácido tetrabásico o de funcio-
25 nalidad superior en presencia de una base orgánica, espe-
cialmente una base nitrogenada.

Como productos de partida se pueden utilizar la pro-
pia celulosa o sus ésteres, éteres o éteres-ésteres mixtos,
como por ejemplo nitrocelulosa, acetyl celulosa, nitroacetyl-
30 celulosa, metilcelulosa y similares. El anhídrido utilizado

304583



puede tener cuatro o más grupos anhídrido, como por ejemplo anhídrido piromelítico, dianhídrido de ácido etano-tetracarboxílico, dianhídrido de ácido 1,2,3,4, -butano tetracarboxílico. Aunque se consideran otros anhídridos cualesquiera se aconsejan los dos primeramente mencionados por su fácil
5 accesibilidad. Para el compuesto básico añadido además, existen amplias posibilidades de elección. Se consideran muy generalmente compuestos nitrogenados cualesquiera, básicos, mono- - polifuncionales de naturaleza alifática, aromática, y alicíclica, o heterociclos, como por ejemplo aminas terciarias tales como trietilamina, tetrametiletilendiamina, aminas secundarias tales como diisopropilamina, aminas heterocíclicas tales como piridina, hidrazinas tales como tetrametilhidrazina, amidas de ácido tales como dimetilformamida, derivados de urea tales como tetrametilurea, amidinas tales
10 como trimetilformamidina.

Con la utilización de las bases mono- o polifuncionales antes citadas se logra una reticulación intermolecular adición, con lo que se puede disminuir considerablemente la
20 cantidad de agentes reticuladores y de bases. Esta clase de reticulación discurre suavemente, no precisa ninguna adición de catalizadores y conduce por ello a productos reticulados claros, transparentes o coloreados.

Las propiedades finales deseadas de los productos se pueden establecer por una amplia variación de los componentes utilizados y de las condiciones de reacción. Si la reacción se lleva a cabo en solución, se pueden utilizar los disolventes usuales, como por ejemplo acetona, acetato de metilo, dioxano, acetato de etilo y similares. Generalmente es
25 suficiente utilizar solo pequeñas cantidades de los produc-
30

304583



tos reticuladores citados, pero por ejemplo, es posible por elección de bases especiales, ajustar el periodo de reticulación de la forma que sea precisa para su utilización como laca. Por utilización de compuestos fuertemente basicos se puede acortar el periodo de reticulación. Por elección apropiada de los productos de partida se pueden fabricar los más diversos materiales, por ejemplo con caracter de material plastico. Se pueden utilizar esteres o eteres de celulosa o productos mixtos esterificados y eterificados con grado de sustitución diversamente elevado. En el caso de la utilización de nitrocelulosa como producto de partida es posible ajustar los periodos de reticulación dentro de un ancho campo por utilización de productos de diversos grados de nitración.

15 Tal como se puede ver, por medio del presente invento se le da al tecnico un gran número de posibilidades de variación, para fabricar los más diversos productos, según la clase de la utilización deseada.

Los ejemplos siguientes representan solo algunas formas de ejecución, a las cuales no está limitado el invento;

Ejemplo 1: Se disuelven 2,5 g. de nitrocelulosa (10,8-11,0% N) en 25 cm³ de acetona y se añaden 0,31 g. de anhídrido piromelítico y 0,22 g. de piridina. En 90 minutos resulta una gelatina muy tenaz, incolora y transparente.

25 Ejemplo 2: Se disuelven 2,5 g. de nitrocelulosa (10,8-11,0% N) en 25 cm³ de acetona y se añaden 0,15 g. de anhídrido piromelítico y 0,14 g. de trietilamina. En 10 minutos resulta una gelatina muy tenaz, incolora y transparente.

Ejemplo 3: Se disuelven 2,5 g. de nitrocelulosa (12,1-12,3% N) en 25 cm³ de acetona y se añaden 0,31 g. de anhídri-



do piromelítico y 0,22 g. de piridina. En 3 horas resulta una gelatina muy tenaz, incolora y transparente.

5 Ejemplo 4: Se disuelven 2,5 g. de nitrocelulosa (12,1-12,3% N) en 25 cm³ de acetona y se añaden 0,15 g. de anhídrido piromelítico y 0,14 g. de trietilamina. En 30 minutos resulta una gelatina muy tenaz, incolora y transparente

10 Ejemplo 5: Se disuelven 25 g. de nitrocelulosa (10,8-11,0% N) en 250 cm³ de acetona y se añaden 750 mg. de anhídrido piromelítico y 305 mg. de tetrametilhidrazina. En 15 minutos resulta una gelatina muy tenaz, incolora y transparente.

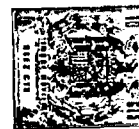
15 Ejemplo 6: Se disuelven 25 g. de nitrocelulosa (12,1-12,3% N) en 250 cm³ de acetona y se añaden 750 mg. de anhídrido piromelítico y 305 mg. de tetrametilhidrazina. En 45 minutos resulta una gelatina muy tenaz, incolora y transparente.

20 Ejemplo 7: Se disuelven 2,5 g de nitrocelulosa (12,6% N) en 50 cm³ de acetona y se añaden 150 mg. de anhídrido piromelítico y 80 mg. de N, N, N', N' - tetrametiletildiamina. En 36 horas resulta una gelatina muy tenaz, incolora y transparente.

25 Ejemplo 8: 2,5 g. de acetilcelulosa (52,3% de ácido acético) se disuelven en 100 cc. de acetona y se añaden 408 mg. de dianidrido del ácido 1,1,2,2-etanotetracarboxílico y 324 mg de N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina. En el plazo de 6 horas se produce una gelatina muy tenaz y de un blanco lechoso.

30 Ejemplo 9: 2,5 g. de acetilcelulosa (52,3% de ácido acético) se disuelven en 100 cc. de acetona y se añaden 450 mg. de dianidrido del ácido 3,3',4,4' -benzofenonatetracar-

304583



boxílico y 286 mg. de N,N'-dimorfolino-etano. En el plazo de 24 horas se produce una gelatina muy tenaz y de un blanco lechoso.

5 Ejemplo 10: 2,5 g. de acetilcelulosa (82,5 % de ácido acético) se disuelven en 100 cc. de acetona y se añaden 554 mg. de dianhidrido del ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico y 324 mg. de N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina. En el plazo de cuatro horas se produce una gelatina muy tenaz y de un blanco lechoso.

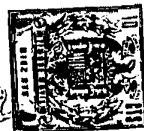
10 Ejemplo 11: 2,5 g. de acetilcelulosa (82,5 % de ácido acético) se disuelven en 100 cc. de acetona y se añaden 290 mg. de dianhidrido del ácido ciclopentanotetracarboxílico y 276 mg. de N-metilmorfolina. En el plazo de 24 horas se produce una gelatina muy tenaz y de un blanco lechoso.

15 Ejemplo 12: 2 g. de linternas triturados se hiervan durante 24 horas con agitación, a reflujo, con una solución de 1,0 g. de anhídrido piromelítico y 640 mg. de N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina en 150 cc. de acetona. A continuación se filtra con succión, se lava con acetona y se seca. El producto de la reacción es difícilmente soluble en el reactivo de
20 Schweitzer.

Ejemplo 13: 1,5 g. de nitrocelulosa (10,8 - 11,0 % de N) se disuelven en 30 c.c. de triacetina y se añaden 90 mg. de anhídrido piromelítico y 83 mg. de N,N,N',N'-tetraisopropil-etilendiamina. En el plazo de 3 horas se obtiene una gelatina muy tenaz, transparente e incolora.

Ejemplo 14: 1,22 g. de dimetilcelulosa se disuelven en 50 c.c. de sulfóxido de dimetilo y se añaden 300 mg. de anhídrido piromelítico y 160 mg. de tetrametil-etilendiamina.
30 En el plazo de 24 horas se obtiene una gelatina muy tenaz,

304583



transparente e incolora.

Ejemplo 15: 2,5 g. de nitrocelulosa (10,8 - 11,0 % N) se disuelven en 25 c.c. de acetona y se añaden 150 mg. de anhídrido piromelítico y 170 mg. de N-dimetilanilina. En el
5 plazo de tres semanas se obtiene una gelatina clara moteada de azul.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en La República Federal Alemana el 26 de octubre de 1.963 con el número 23.939/IVb/12 o se acoge a los beneficios del
10 artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

15 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:

1ª.- Un procedimiento para la fabricación de productos reticulados partiendo de celulosa o de derivados de celulosa,
20 tales como ésteres o éteres de celulosa, caracterizado por que una solución o suspensión de la celulosa y/o del derivado de celulosa en un líquido orgánico se hace reaccionar con el anhídrido de un ácido carboxílico tetrabásico o de funcionalidad superior en presencia de una base orgánica nitrogenada.

25 2ª.- Un procedimiento según el punto 1, caracterizado por que como anhídrido se emplea anhídrido piromelítico.

3ª.- Un procedimiento según los puntos 1 y 2 caracterizado por que, por variación de los componentes y/o de las condiciones de la reacción se ajustan las propiedades finales
30 deseadas en cada caso o la duración del periodo de reticula-

3° 4583



ción.

42.- Un procedimiento para la fabricación de productos reticulados partiendo de celulosa.

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

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

Madrid,

- 2 OCT. 1964

P. A.

304583

intr/.

M. 007