



MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
en  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años  
a nombre de RAYONIER INCORPORATED, entidad norteameri-  
cana, establecida en 161 East 42nd Street, Nueva York,  
N.Y., Estados Unidos de América, por:  
"PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR HIDROXIALCOHILCELULOSA  
FIBROSA PURIFICADA".--

52  
10

=====  
La presente invención se refiere a la neutra-  
lización y purificación de hidroxialcoholcelulosa (para  
mayor conveniencia denominada HAC), y proporciona un  
procedimiento perfeccionado para neutralizar el hidróxi-  
do sódico catalizador residual y eliminar el producto  
de neutralización, lo que produce una HAC perfeccionada  
y con mayor rendimiento. La invención se refiere solo a  
la hidroxialcoholcelulosa en la que el grupo alcohol  
tiene 2, 3 o 4 átomos de carbono, y se ha de entender que  
la HAC a que aquí se alude está restringida de esta forma.



En muchos procedimientos comerciales para producir HAC, una álcalicelulosa húmeda fibrosa es eterificada con un óxido de alcoholeno gaseoso que tiene 2, 3 o 4 átomos de carbono, en presencia de una cantidad sustancial de hidróxido sódico. Dado que el hidróxido sódico solo actúa como catalizador durante la eterificación, pasa al producto como contaminante. Al ser la HAC sensible a las soluciones cáusticas, la eliminación de este hidróxido sódico durante la purificación, sin selenificación, hinchamiento ni pérdida sustancial de la HAC fibrosa, presenta un problema difícil e importante.

Entre las presentes prácticas para neutralizar el hidróxido sódico de la HAC se incluye el uso de un ácido, seguido por lavado; extracción del hidróxido sódico con un disolventes orgánicos, diálisis, y reacción del hidroxido sódico con dióxido de carbono, formando carbonato sódico que se deja en la HAC. Estas prácticas efectúan la neutralización, pero cada una tiene sus propias desventajas: los disolventes orgánicos son caros, el ácido provoca pérdidas por hinchamiento y disolución, y la diálisis es lenta y cara. La neutralización con dióxido de carbono formando carbonato sódico que se deja en la HAC, no consigue producir un producto purificado.

El procedimiento de la invención comprende tratar unas migas de HAC fibrosa húmeda, que contienen hidróxido sódico catalizador residual, en ausencia sustancial de líquido libre, con dióxido de azufre gaseoso hasta que el hidróxido sódico se convierte en sulfito

sódico, que se separa de la HAC por lavado con agua. El procedimiento de la invención dá una HAC fibrosa purificada, con un mínimo absoluto de hinchamiento de la fibra, gelificación y disolución. Además, el sulfito sódico es un producto secundario que se recupera fácilmente y es útil.

Debido a las presentes ventajas comerciales, la invención es especialmente aplicable al tratamiento de hidroxietilcelulosa (HEC), y se describirá en detalle con referencia a este producto. La invención se refiere particularmente al tratamiento de HEC que tiene de 3 a 14% preferiblemente de 8 a 10%, de óxido de etileno sustituyente.

La sensibilidad al hinchamiento y solubilidad en soluciones alcalinas deluidas aumenta rápidamente con el nivel de sustitución alcoxílica. La neutralización con dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) gaseoso de unas migas de HEC envejecida y hechas reaccionar, dió un rendimiento materialmente perfeccionado del producto, basado en pasta secada al aire en comparación con el rendimiento de producto obtenido usando la neutralización ácida acuosa. A un nivel de sustitución de óxido de etileno del 10%, el rendimiento con la neutralización con SO<sub>2</sub> se aumentó un 20% por encima del rendimiento con neutralización con ácido acuoso. Al nivel de sustitución del 8%, se obtuvo un aumento del 11% en el rendimiento de producto, usando neutralización con SO<sub>2</sub>. El hinchamiento primario del producto fibroso que tenía un 10% de sustitución, se redujo al menos en el 50%. Al nivel del 4% de sustitución con óxido de etileno, el aumento del rendimiento fué solo del 5%. El rendimiento de



producto de la HEC con 8% de sustitución, neutralizada con  $SO_2$ , fué igual al rendimiento de producto de la HEC con 4% de sustitución, neutralizada con ácido acuoso.

5 Los siguientes ejemplos ilustran el procedimiento de la invención.

#### EJEMPLO 1

10 Una muestras fibrosas de HEC, para métodos experimentales de purificación, que tenían contenidos de etoxilo del 4 y 8%, respectivamente, se prepararon de la siguiente forma:

15 Una muestra de pasta comercial blanqueada de madera, al sulfato, de pino meridional, de grado para disolución, se maceró durante 30 min a  $30^{\circ}C$  con 18% de hidróxido sódico exento de la forma hemi. Luego se comprimió con una relación igual a 2,7 y se desmenuzó durante 30 min. Las migas de alcalicelulosa así formadas se dividieron en dos porciones. Una  
20 porción se eterificó con el óxido de etileno gaseoso suficiente para formar un producto que tenía 4% de etoxilo. La otra se eterificó con el óxido de etileno gaseoso suficiente para formar una producto que tenía 8% de etoxido. En ambos casos, la eterificación se efectuó en equipo del tipo de batidora, durante un periodo  
25 de 2 horas a  $40^{\circ}C$ . Unas muestras de 100 g de los anteriores productos de migas de HEC se purificaron luego por neutralización del alcali con ácido acuoso o con dióxido de azufre gaseoso, se lavaron y secaron, y se determinaron los rendimientos de producto purificado.  
30



### Acido acuoso

5 En el caso en que la purificación se hizo con ácido acuoso, la muestra de 100 g de migas de HEC se añadió lentamente a un baño acuoso bien agitado, que contenía el ácido acético diluído suficiente para neutralizar el alcali ( comprobado con papel pH). Luego se filtro' la HEC en un embudo Buchner, volviendo a filtrar el agua de lavado, para recuperar los finos, y se secó durante la noche a 50°C en una estufa de vacío.

### 10 SO<sub>2</sub> gaseoso

15 En el caso en que la purificación se efectuó con SO<sub>2</sub> gaseoso, el álcali de las migas de HEC se neutralizó con el SO<sub>2</sub> gaseoso en un recipiente de acero inoxidable. La muestra neutralizada se lavó después con agua hasta que estuvo exenta de sulfito, y se secó durante la noche, como antes, a 50°C en una estufa de vacío.

Los rendimientos de HEC purificada neutra obtenidos se indican en la Tabla 1.

20

TABLA 1

| Sustitución etoxílica % | Tipo de purificación    | Rendimiento de producto, % |
|-------------------------|-------------------------|----------------------------|
| 4                       | Acido acuoso            | 95,2                       |
| 4                       | SO <sub>2</sub> gaseoso | 100                        |
| 25 8                    | Acido acuoso            | 84,8                       |
| 8                       | SO <sub>2</sub> gaseoso | 95,2                       |

30 Se producen comercialmente cantidades sustanciales de HEC con niveles de sustitución etoxílica de 8 a 10%. Para demostrar los beneficios que se pueden



esperar por aplicación del procedimiento de la invención al nivel de 10% de sustitución, una muestra de pasta comercial blanqueada al sulfito de pino meridional, de grado para disolución, se maceró durante 30 min a 30°C, en hidróxido sódico al 18'5% exento de la forma hemi. Después de comprimir hasta una relación igual a 2,7 la alcalicelulosa se desmenuzó en un desmenuzador Baker Perkins, y se eterificó durante 2 horas a 40°C, con óxido de etileno gaseoso, en un aparatos tipo batidora. El producto en migas se envejeció durante 24 horas a temperatura ambiente, y se halló que tenía un contenido de etoxilo igual al 9,9%. Unos duplicados se muestran del mismo se purificaron por los métodos siguientes y se secaron.

15 SO<sub>2</sub> gaseoso

Unas porciones de 100 g de las migas eterificadas se pusieron en un recipiente de acero inoxidable, de 4 litros, y se cargó SO<sub>2</sub> gaseoso hasta que cesó el consumo del mismo. El producto así neutralizado se transfirió luego a un embudo Buchner, se lavó hasta estar exento de sales, con agua caliente, y se secó.

Acido acuoso

Se cribaron 100 g de las migas que se habían hecho reaccionar, sobre 3000 ml de ácido sulfúrico al 5% a 50°C, y se agitaron durante 3 min con una aspa mezcladora tipo Cowles, accionada por aire. El producto neutralizado se transfirió luego a un embudo Buchner, se lavó hasta estar exento de sales, con agua caliente, y se secó como en el Ejemplo anterior. También se deter-



minó en cada caso el hinchamiento primario de la fibra purificada.

Los resultados se indican en la Tabla 2.

TABLA 2

5

| <u>Tipo de purificación</u> | <u>Rendimiento de producto, %</u> | <u>Hinchamiento primario de las micras %</u> |
|-----------------------------|-----------------------------------|--|
| SO <sub>2</sub> gaseoso     | 85,2                              | 225  |
| Acido acuoso                | 63,4                              | 570  |

10

NOTA: la muestra neutralizada con ácido acuoso estaba tan hinchada que perdió su estado fibroso. Escurecía muy lentamente y era muy difícil de lavar.

EJEMPLO 3

15

Otras porciones de pasta de madera se eterificaron hasta unos niveles de sustitución etoxílica de 12 y 15%, por métodos similares a los usados en el Ejemplo 2. A 12% se alcanza el punto de transición en el que la solubilidad en agua afecta de forma importante al rendimiento global, y al 15% solo es realmente práctica la purificación con disolvente. Al nivel de sustitución etoxílica del 12%, la purificación con SO<sub>2</sub> gaseoso proporciona aún una ventaja de rendimiento superior al 20%, mientras que la ventaja disminuye algo a 15%. Las muestras de HEC se prepararon y purificaron como sigue:

20

25

Una muestra de pasta blanqueada de madera, al sulfito, de pino meridional, de grado para disolución se maceró, durante 30 min a 30°C en hidróxido sódico al 18,5%, exento de la forma hemi. Después de comprimir hasta una relación igual a 2,7, se desmenuzó durante 30 min

30



en un desmemuzador Baker Perkins. La eterificación en equipo tipo batidora se efectuó durante 3 horas a 40°C, con óxido de etileno gaseoso, tras lo cual se envejeció cada una de las muestras durante 1 hora a temperatura ambiente, antes de la purificación. La neutralización y lavado fueron como sigue:

SO<sub>2</sub> gaseoso

Unas muestras de 200 g de las migas eterificadas, a los niveles de sustitución de 12 y 15%, se pusieron en un recipiente de acero inoxidable de 4 litros. Luego se hizo el vacío en el recipiente, y se introdujo SO<sub>2</sub> gaseoso hasta que cesó el consumo del mismo. Luego se abrió el recipiente, y el producto se transfirió a un embudo Buchner, se lavó hasta estar exento de sal, con agua caliente, y se secó.

Acido acuoso

Unas muestras de 100 g de las migas eterificadas, a los niveles de sustitución de 12 y 15% se añadieron a 1500 ml de agua a 50°C, que contenía 20 ml de ácido sulfúrico concentrado. Después de agitar durante 3 min, se quitó el agua del producto, en un filtro de 149 micras de abertura de malla se lavó con agua caliente, y se secó como en el caso precedente. Se obtuvo hichamiento primario de los productos al nivel de 12% de sustitución, pero al nivel de 15% la sensibilidad del producto al agua fué demasiado grande para que se pudieran obtener resultados útiles. Los resultados obtenidos se indican en la siguiente Tabla 3.



TABLA /3

| <u>Tipo de pu-<br/>rificación</u> | <u>Contenido de<br/>etoxilo, %</u> | <u>Rendimiento<br/>producto, %</u> | <u>Hinchamiento<br/>primario, %</u> |
|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| SO <sub>2</sub> gaseoso           | 12,4                               | 67,0                               | 339                                 |
| Acido acuoso                      | 11,9                               | 42,1                               | 990                                 |
| SO <sub>2</sub> gaseoso           | 14,6                               | 16,8                               |                                     |
| Acido acuoso                      | 14,6                               | 2,2                                |                                     |

5

10

Al neutralizar el hidróxido sódico catali-  
zador residual, con dióxido de azufre, según la inven-  
ción, la sal resultante puede ser sulfito sódico o bi-  
sulfito sódico, o mezclas de ellas, según las concentra-  
ciones de hidróxido sódico y de dióxido de azufre.

15

La presente solicitud, que corresponde a la  
presentada en Estados Unidos de América con fecha  
28 de Diciembre de 1965 bajo el número 517.094, se aco-  
ge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatu-  
to sobre Propiedad Industrial.

N O T A

20

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:

25

1.- Procedimiento para producir hidroxial-  
coholcelulosa fibrosa purificada, que tiene una susti-  
tución alcoxilica de 3 a 14% en la que el grupo alcohol  
tiene 2, 3 o 4 átomos de carbono, que comprende tratar  
migas de hidroxialcoholcelulosa húmeda, que contiene  
30 hidróxido sódico catalizador residual, en ausencia sus-



tancial de líquido libre, con dióxido de azufre gaseoso, hasta que el hidróxido sódico se convierte en sulfito sódico o bisulfito sódico, y lavar luego el sulfito sódico o bisulfito sódico con agua, para separarle de las migas.

5

2.- Procedimiento según se ha definido en la reivindicación 1, donde la hidroxialcoholcelulosa fibrosa es hidroxietilcelulosa.

10

3.- Procedimiento según se ha definido en la reivindicación 2, donde la sustitución con óxido de etileno es de 8 a 10%.

4.- Procedimiento para producir hidroxialcoholcelulosa fibrosa purificada".-

15

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

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

Madrid,

14 DIC. 1902

P.A.

Alberto de Euzkadi  
P. A.