

335090

29 D



# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: KALLE AKTIENGESELLSCHAFT

RESIDENCIA: 190-196 Rheingaustrasse - WIESBADEN-

BIEBRICH - ALEMANIA.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION

DE METILCELULOSA O METILHIDROXIALCOHIL

CELULOSA"

Prioridad: Patente alemana K 58 048  
n.º IVb/12 o del 30-12-65



5 El presente invento se refiere a un procedimiento para la fabricación continua de metilcelulosa y metilhidroxialcoholcelulosa, preferentemente metilhidroxietilcelulosa y metilhidroxipropilcelulosa, mediante la reacción de celulosa alcalina con un exceso de cloruro de metilo líquido o con una mezcla de cloruro de metilo líquido y un óxido alcohólico, tal como, por ejemplo, óxido etilénico u óxido propilénico.

10 Es conocido el obtener la metilcelulosa o los éteres mixtos citados mediante la reacción por cargas de celulosa alcalina y agentes líquidos de terificación en calderas de reacción.

15 Para ello se opera siempre con un exceso de agentes de eterificación, ascendiendo la cantidad de éstos por lo general a 5 veces el peso de la celulosa empleada, secada al aire. Se viene intentando poder pasar con la menor cantidad posible de cloruro de metilo líquido, con el fin de tener que evaporar y volver a licuar la cantidad menor posible de dicho producto. Generalmente no se emplea más de 20 veces  
20 la cantidad mayor de agente de la eterificación. En reacciones a escala industrial son la regla, en las condiciones citadas, tiempos de reacción de 2 - 3 horas, a los que hay que sumar el tiempo de caldeo previo, que viene a ser de 1 hora.

25 Para conseguir un curso más rápido de la reacción, se han venido haciendo diversos esfuerzos. Así, por ejemplo, se ha intentado llevar a cabo la reacción a temperaturas más altas. El resultado fue que, a temperaturas superiores de 100°C, la reacción discurre en efecto más rápidamente, pero en cambio se producen con ello productos de peor calidad.  
30 Mejores resultados fueron obtenidos mediante un agitado in-



tenso, pero los tiempos de reacción no bajan a menos de 2 horas a pesar de esta medida.

Es conocido asimismo, hacer pasar a través de la celulosa alcalina en reposo una corriente de cloruro de metilo líquido en un procedimiento discontinuo. Igualmente es conocido ya el llevar a cabo la reacción entre la celulosa alcalina y el cloruro de metilo en presencia de un diluyente inerte, en el que sea soluble el cloruro de metilo. Como diluyente apropiado es conocido el éter dimetílico. Ahora bien, tampoco por este procedimiento se consigue un tiempo de reacción inferior a 2 horas.

Una aceleración sustancial de la eterificación, a la vez que la posibilidad de un trabajo continuo, la ofrece el empleo de prensas de hélice. Como consecuencia del laminado de fricción producido en éstas, tiene lugar una mezcla íntima de los participantes en la reacción, con lo que se consigue una elevación de la velocidad de la reacción. Este procedimiento es aplicable de manera muy favorable en la reacción de celulosa alcalina con agentes de eterificación sólidos, tal como, por ejemplo, el monocloroacetato. Ahora bien, la fabricación de metilcelulosa mediante eterificación de celulosa alcalina con un exceso de cloruro de metilo líquido exclusivamente en prensas de hélice, resulta menos recomendable, ya que la hermetización de tales prensas a las temperaturas precisas para la reacción como consecuencia del bajo punto de ebullición del cloruro de metilo, lleva inherentes gastos considerables, siendo además difícil de dominar la regulación de la temperatura.

Es conocido asimismo, tal como ya ha sido mencionado, obtener metilhidroxialcoholcelulosa mediante la acción si-

290



multánea de cloruro de metilo y óxido alcoholénico. Para ello se trabaja en dos etapas. A una temperatura más baja se desarrolla preferentemente la oxalcoholación y después, a una temperatura más alta, la metilación. También estos procedimientos discurren lentamente, si son puestos en práctica por los métodos conocidos.

El presente invento se ha propuesto, por lo tanto, hallar un procedimiento para la fabricación de metilcelulosa y metilhidroxialcoholcelulosa, tal como, por ejemplo, metilhidroxietilcelulosa y metilhidroxipropilcelulosa, que opere con tiempos de reacción más cortos y permita, por consiguiente, cantidades de paso mayores.

Mediante ensayos previos orientados se pudo aclarar que la reacción de eterificación propiamente dicha puede discurrir efectivamente de manera sustancialmente más rápida que en las reacciones conocidas, llevadas a cabo a escala industrial. Se pudo comprobar que la difusión de los participantes en la reacción, así como la altura de la temperatura, son las que determinan la velocidad de la reacción. Quedó evidenciado, por lo tanto, que conduciendo la reacción de manera correcta, podían obtenerse rendimientos sustancialmente más altos que los que se consiguen con los procedimientos conocidos. El problema más circunscrito estribaba, por lo tanto, en encontrar condiciones en que estos conocimientos pudieran ser aprovechados también a escala industrial.

Los productos de la reacción obtenidos a este respecto, debían además satisfacer las altas exigencias respecto a calidad puestas por el mercado.

El procedimiento conforme al invento está caracterizado por el hecho de que los participantes en la reacción, a sa-



ber, celulosa alcalina, cloruro de metilo líquido, eventual-  
mente óxido alcohilénico, con preferencia óxido etilénico u  
óxido propilénico líquidos, así como éter dimetílico líqui-  
do, son introducidos continuamente en un tubo de reacción,  
siendo puestos inmediatamente después de entrar en el tubo  
de reacción a una temperatura de entre 70 y 95°C, tempera-  
tura que se mantiene hasta el final de la reacción, y segui-  
damente se extrae continuamente la mezcla de la reacción y  
se aísla el éter de celulosa.

Resulta preferente una forma de realización del proce-  
dimiento, en la que de los componentes líquidos eterifican-  
tes se emplea 5 a 10 veces el peso de la celulosa seca con-  
tenida en la celulosa alcalina, conduciéndose los partici-  
pantes de la reacción en igual sentido de corriente a tra-  
vés del tubo de reacción, que está provisto de un tornillo  
de transporte y conectado a un intercambiador de calor. Los  
agentes portadores de calor de dicho intercambiador son he-  
chos fluir a contracorriente respecto a la mezcla de la re-  
acción, para que ésta sea puesta a la temperatura de la re-  
acción y mantenerla a todo lo largo del tubo a una tempera-  
tura lo más constante posible, comprendida entre 70 y 95°C.  
Sobre el tubo de reacción está montado además un domo de va-  
por, en el que, a efectos de derivar el calor de la reacción,  
se condensa cloruro de metilo gaseoso a reflujo con un re-  
frigerador. En la forma preferente de puesta en práctica del  
procedimiento, se extrae la mezcla de la reacción, al cabo  
de 15 - 60 minutos de reacción, por el extremo del tubo de  
reacción, se suspende bajo distensión, asimismo en corrien-  
te del mismo sentido, en agua de 75 - 95° C, y se lava. Asi-  
mismo se condensan y se devuelven los componentes anterior-



29

5

10

15

20

25

30

mente líquidos, que escapan como gases al ser suspendidos, devolviéndose el éter metílico únicamente en tal medida, que en la mezcla de la reacción circulante a través del tubo de reacción se ajuste una cantidad de éter dimetílico lo más constante posible. El contenido ajustado oscila a este particular entre 2 y 30 % en peso, con relación a la cantidad de cloruro de metilo. El éter de celulosa obtenido, es separado del agua caliente en que se halla disperso, de la manera en sí conocida. De la manera que acaba de ser citada, se fabrica preferentemente metilhidroxietilcelulosa o metilhidroxipropilcelulosa.

El procedimiento de acuerdo con el invento proporciona productos de alta calidad, es decir, productos que gracias a la escasa disgregación de la celulosa alcalina como consecuencia de las suaves condiciones de la reacción, presentan un elevado peso molecular y, por consiguiente, una alta viscosidad en solución acuosa.

Para la oxalcoholación se ha podido comprobar, que en la reacción con una mezcla de los componentes líquidos resulta ventajosa una temperatura más elevada en comparación con los procedimientos usuales hasta ahora, de aproximadamente el límite superior de la gama indicada. En efecto, debido a la dilución del óxido alcoholénico con el cloruro de metileno, no tiene importancia su homopolimerización incluso a temperaturas más altas. La ventaja de las temperaturas más elevadas estriba entonces en que la oxalcoholación y la metilización tienen lugar a la misma temperatura, mientras que de otro modo discurren en gamas de temperatura separadas.

Conduciendo la reacción de la manera continua descrita,



5 se consigue efectivamente que la metilización y la oxalcohi-  
lación discurren más rápidamente. Este efecto se consigue en  
primer término por el régimen térmico. Así, por ejemplo, el  
tiempo de precalentamiento para los componentes de la reac-  
ción, introducidos en frío en el tubo de reacción, asciende  
tan sólo a aproximadamente 2 minutos. Es, por lo tanto, sus-  
tancialmente más corto que lo que jamás pueda ser en una cal-  
dera. Ello se debe a la separación espacial entre la mezcla  
de la reacción fuertemente reactiva y la mezcla que ya ha  
10 terminado más o menos de reaccionar, así como a que en la  
zona principal de la reacción existe suficiente cloruro de  
metilo líquido, que actúa como trasmisor del calor. Al mismo  
tiempo se consigue con ello que la temperatura de la reac-  
ción pueda ser mantenida en el límite superior admisible,  
15 sin que haya que temerse un curso violento e incontrolable  
de la reacción. Al mismo tiempo contribuye la buena mezcla  
en la prensa de hélice a aumentar la velocidad de la reac-  
ción.

20 Ha demostrado ser asimismo conveniente, observar toda-  
vía condiciones seleccionadas para el procedimiento, aparte  
de las ya indicadas, si se quieren conseguir productos de  
alta calidad.

25 Así, por ejemplo, es conveniente emplear celulosa alcali-  
lina con un contenido de celulosa de 20 a 35 % en peso y  
25 a 40 % en peso de hidróxido sódico. Esta celulosa puede  
ser obtenida por alguno de los procedimientos conocidos, por  
ejemplo, mediante inmersión y maceración de celulosa en le-  
jía de sosa. La lejía de sosa debe contener a este respecto  
30 a 50 % en peso de hidróxido sódico y hallarse a tempera-  
30 turas comprendidas en la gama de 10 a 50°C. También es po-



sible fabricar la celulosa alcalina mezclando polvos de celulosa con lejía alcalina. Resultados muy buenos se obtienen también empleando una celulosa alcalina obtenida, conforme a una proposición más reciente, mezclando y haciendo reaccionar celulosa con lejía de sosa en una prensa de hélice  
5 doble.

Al cloruro de metilo se le agrega éter dimetílico. A diferencia del procedimiento conocido, que trabaja de manera discontinua, no es preciso en el procedimiento conforme al  
10 invento agregar el éter desde un principio, sino que basta con que una parte del éter dimetílico, que al cabo del tiempo se produce por reacciones secundarias a partir del cloruro de metilo, sea conducida en ciclo.

La concentración del óxido alcoholénico precisa para la obtención del éter mixto, puede variar dentro de amplios límites y se ajusta de acuerdo con el grado de sustitución deseado. Empleando óxido etilénico es posible, por ejemplo,  
15 utilizar 0,001 a 0,1 partes en peso por cada parte en peso de cloruro de metilo. Se obtienen éteres de celulosa con valores metoxi de 20 - 32 % y valores hidroxialcoholo de 0,2 a  
20 8 %. No obstante son posibles también otras proporciones de mezcla y se pueden obtener también otros éteres de celulosa fuera de esta gama de sustitución. Al emplearse óxido propilénico, se utilizan preferentemente cantidades de 0,001 a  
25 0,15 partes en peso por cada parte en peso de cloruro de metilo. Cantidades similares deben emplearse al tratarse de óxido butilénico.

Los tiempos de permanencia pueden ser ajustados dentro de amplios límites. Por lo general se preferirán tiempos de  
30 permanencia breves, si bien son indicados tiempos de reac-



ción algo más largos para un aprovechamiento mejor del óxido alcoholénico, en especial del óxido propilénico. En la mayoría de los casos ha demostrado ser conveniente un tiempo de permanencia de aproximadamente 45 minutos.

5           Para una mejor comprensión del invento, será explicado éste a continuación con más detalle a base de la representación esquemática adjunta de un ejemplo de realización para la puesta en práctica del procedimiento, tal como muestra la figura.

10           Cloruro de metilo líquido y, eventualmente, óxido etilénico y/u óxido propilénico líquidos, son introducidos a presión en el tubo de reacción 5, a través de la conducción de alimentación 1 y con ayuda de la bomba de presión de líquidos 2. La bomba 2 sirve al mismo tiempo para dosificar la  
15           cantidad de líquido. Está calculada de tal modo, que puede trabajar en contra de la presión reinante en el tubo de reacción. Celulosa alcalina 3 es vertida en el tubo de carga de una prensa de hélice doble 4, que impulsa el material  
20           granulado al interior del tubo de reacción 5. La prensa de hélice doble sirve al mismo tiempo para la hermetización. El empleo de tales prensas para la impulsión de celulosa alcalina, ha sido propuesto ya con anterioridad.

25           En el tubo de reacción 5 son hechos avanzar los componentes de la reacción por el tornillo sin fin 6. Para el caldeo sirve la camisa térmica 7, que circunda concéntricamente al tubo de reacción. La temperatura del líquido transmisor del calor, se ajusta en un intercambiador de calor 8 separado. Para aumentar la velocidad del intercambio de calor, es hecho circular el líquido en ciclo mediante una  
30           bomba 9. Es digno de mención que la reacción puede ser mantenida en estado térmico estacionario sin aportación exterior



de calor. En el lado de alimentación es la temperatura en el tubo de reacción forzosamente algo más baja que la pretendida por el intercambiador de calor. Ahora bien, en la zona de reacción inmediata ha alcanzado la mezcla de la reacción muy rápidamente la temperatura deseada. Esta temperatura permanece constante hasta el final del tubo. Resulta fácil mantener la temperatura constante, debido a que por medio del refrigerador a reflujo 11 se extrae en el domo de vapor 10 continuamente calor del sistema.

Como de acuerdo con las condiciones de la reacción, en el tubo de reacción reina una presión de entre 18 y 29 atmósferas manométricas, es necesario que la extracción de la mezcla de la reacción ya reaccionada, que forma una suspensión espesa, sea llevada a cabo con un dispositivo apropiado 12, hermético para la presión. Son apropiadas para ello, por ejemplo, las bombas de émbolo giratorio corrientes en el mercado, así como también una bomba de émbolo giratorio que ha sido propuesta recientemente. Esta última es objeto de la patente alemana n° ..1.223.812.. También ha sido propuesta para este fin una bomba alternativa de émbolo giratorio. El material extraído del tubo de reacción, que ahora ya consiste en éter de celulosa, el exceso de agentes de la eterificación, halogenuro alcalino y productos secundarios, pasa desde la esclusa 12 a la caldera 13 con agitador. A ésta afluye al mismo tiempo continuamente agua caliente 14, que se mezcla en la caldera intensamente con el producto de la reacción. Se consigue un lavado suficiente del éter de celulosa para su liberación del halogenuro alcalino adherido en una sólo fase de trabajo, si por cada volumen de producto de la reacción se emplean 10 a 25 partes en volumen

29



de agua caliente. Desde la caldera 13 se hace pasar continuamente la mezcla de agua, agentes de eterificación en ella contenidos, metanol y éteres de celulosa, a la caldera 15 con agitador, donde se sigue distendiendo. En una centrífuga 16 se separa la suspensión en componentes sólidos y líquido.

El éter de celulosa todavía húmedo, se sigue tratando entonces y se seca de la manera en sí conocida. Al coincidir con el agua caliente, escapan en forma de gases los componentes fácilmente volátiles que llegan al recipiente evaporador 13 junto con el éter de celulosa. Los restos de los agentes de eterificación que se evaporan en la caldera 15 con agitador, se condensan en el compresor 17 y se devuelven al punto inicial del ciclo, a través de la conducción 19. Los productos secundarios indeseables son extraídos del sistema a través del separador y de la conducción 18. El gas devuelto se licúa en el refrigerador 20, y su cantidad se dosifica, tal como ya ha sido indicado, de modo que en el tubo de reacción quede ajustado un contenido de éter dimetílico de entre 2 y 30 % en peso, con relación a la cantidad de cloruro de metilo.

El invento será explicado a continuación con más detalle a base de los ejemplos siguientes y de la tabla 1. Los datos de porcentajes empleados en la tabla, se refieren al peso.

Ejemplo 1º:

Una celulosa de abeto de 1200 DP de grado medio de polimerización, medidos en Cuen, se tritura para convertirla en polvo. En una mezcladora continua de las corrientes en el mercado, se mezcla el polvo de celulosa, bajo refrigeración por agua, con lejía de sosa al 48%, de temperatura ambiente,



29

de modo que resulta una celulosa alcalina de la composición siguiente: 31 % de NaOH, 33 % de celulosa y 36 % de agua. Esta celulosa alcalina se homogeneiza en una prensa de hélice y se introduce en el tubo de reacción. Al mismo tiempo se bombea el séxtuplo de cloruro de metilo líquido, con relación al peso de la celulosa en seco, a una temperatura de 25°C. La reacción transcurre a 85°C y bajo 25 atmósferas manométricas de presión. El producto terminado, junto con el exceso de clorometilo y los productos secundarios, se extrae al cabo de un tiempo medio de permanencia de 25 minutos, y se vierte en el evaporador. La división de productos secundarios sólidos y líquidos, así como la separación de los componentes volátiles, se lleva a cabo a una temperatura de la suspensión de 75°C, de la manera indicada en la parte descriptiva. El gas contiene 93 % de cloruro de metilo, 5,5 % de éter dimetílico y 1,5 % de agua y metanol. Este gas se licúa. Se repone el cloruro de metilo consumido. Las propiedades de una metilcelulosa así obtenida, se infieren de la Tabla 1.

Ejemplo 2º:

Una celulosa alcalina con un contenido de 26 % de NaOH, 32 % de celulosa y 42 % de agua, se prepara de la manera descrita en el ejemplo 1º y se introduce del mismo modo en el tubo de reacción. A diferencia del ejemplo anterior, contiene el cloruro de metilo alimentado 3 % de óxido etilénico. La temperatura de la reacción es de 80°C. El tiempo de permanencia en el tubo de reacción se ajusta a 30 minutos. El tratamiento ulterior se lleva a cabo como en el ejemplo 1º, elevándose exclusivamente la temperatura de la suspensión hasta 85°C. El óxido etilénico sin reaccionar se licúa

29



conjuntamente con el cloruro de metilo y sus productos acompañantes y, después de agregados los agentes de la eterificación consumidos, se devuelve nuevamente a la reacción. Las propiedades de este éter mixto han sido señaladas asimismo en la tabla 1.

5

Ejemplo 3º:

Una celulosa alcalina macerada de celulosa de haya, con 500 DP medidos en Cuen, de la misma composición que en el ejemplo 2º, fué introducida en el tubo de reacción mediante la prensa de hélice. Con el cloruro de metilo se dosifican en el tubo de reacción 5 % de óxido propilénico, con relación al cloruro de metilo. La cantidad de paso se ajusta de tal modo, que el producto terminado sale al cabo de 40 minutos a una temperatura de la reacción de 80° C. El tratamiento ulterior y la recuperación del exceso de agentes de la eterificación tienen lugar de la manera que ha sido descrita en el ejemplo 2º.

10

15

---

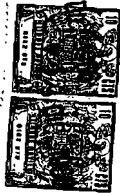
---

---

TABLA 1

Procedimiento discontinuo tradicional	60	120	60/75	1200	2	4000	30	-
Matillización continua conforme al ejemplo 1º.	2-3	22	85	1200	3	12000	30	-
Esferificación mixta continua con óxido etilénico según el ejemplo 2º.	3	27	80	1200	< 0,5	20000	26	3
Esferificación mixta continua con óxido propilénico según el ejemplo 3º.	3	37	80	500	< 0,5	1000	26	3

Mal como muestra la tabla, por el procedimiento continuo conforme al invento no sólomente se pueden alcanzar cantidades de paso más altas, sino que también se obtienen productos de mejor calidad que por el procedimiento conocido, que trabaja de manera discontinua.



29 Dic



En resumen, la Patente de Invención que se solicita de-  
berá recaer sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

5 1. Un procedimiento para la fabricación de metilcelu-  
losa o metilhidroxialcoholcelulosa mediante la reacción de  
celulosa alcalina con un exceso de cloruro de metilo líqui-  
do o una mezcla de cloruro de metilo líquido y óxido alcohó-  
lico líquido en presencia de éter dimetílico asimismo lí-  
quido, a temperaturas elevadas y utilizando un tubo de reac-  
10 ción, caracterizado porque los componentes de la reacción y  
el éter dimetílico son alimentados de manera continua al tu-  
bo de reacción, son puestos inmediatamente después de su en-  
trada en el tubo de reacción a temperaturas de entre 70 y  
15 95°C, manteniéndose tal temperatura constante hasta el final  
del tubo de reacción, después de lo cual se extrae la mezcla  
de la reacción de manera continua y se aísla el éter de ce-  
lulosa.

20 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,  
caracterizado por emplearse de los componentes líquidos ete-  
rificadores 5 a 10 veces el peso de la celulosa seca conteni-  
da en la celulosa alcalina, conduciéndose los agentes de la  
eterificación y la celulosa alcalina en corrientes del mismo  
sentido a través de un tubo de reacción, que está provisto  
de un tornillo de transporte y de intercambiadores de calor,  
25 cuyo agente líquido de intercambio fluye a contracorriente  
de la mezcla de la reacción y con cuya ayuda se mantiene la  
mezcla de la reacción a una temperatura lo más constante po-  
sible por todo el largo del tubo, así como de un domo de va-  
por refrigerado superpuesto, en el que se condensa el cloru-  
30 ro de metilo a reflujo, y porque al cabo de un tiempo de re-



5 acción de 15 a 60 minutos se extrae la mezcla de la reacción por el extremo del tubo y se lava con agua de 75 a 95° C, asimismo en corriente de igual sentido y bajo expansión, condensándose con ello los componentes anteriormente líquidos, que escapan entonces en forma de gases y son devueltos de nuevo al sistema en tal medida, que en la mezcla de la reacción fluyente a través del tubo de reacción se ajusta un contenido constante de éter dimetílico de entre 2 y 30 % en peso con relación a la cantidad de cloruro de metilo, y porque la metilcelulosa o la metilhidroxialcoholcelulosa se separa, de la manera en sí conocida, del agua caliente en que está dispersa.

15 3. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse una celulosa alcalina con un contenido de celulosa de 20 a 35 % en peso y 25 a 40 % en peso de hidróxido sódico.

20 4. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque los componentes líquidos son introducidos en el tubo de reacción a presión con una bomba, y la celulosa alcalina, con una prensa de hélice.

25 5. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque por cada parte en peso de cloruro de metilo, se introducen a presión en el tubo de reacción 0,001 a 0,10 partes en peso de óxido etilénico líquido.

30 6. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque por cada parte en peso de cloruro de metilo, se introducen a presión en el tubo de reacción 0,001 a 0,15 partes en peso de óxido propilénico líquido.

29



7. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6 , caracterizado porque para cada parte en volumen de mezcla de la reacción extraída del tubo de reacción, se emplean para el lavado 10 a 25 partes en volumen de agua caliente.

8. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: " UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE METILCELULOSA O METILHIDROXIALCOHILCELULOSA".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de diecisiete páginas mecanografias y dibujos adjuntos.

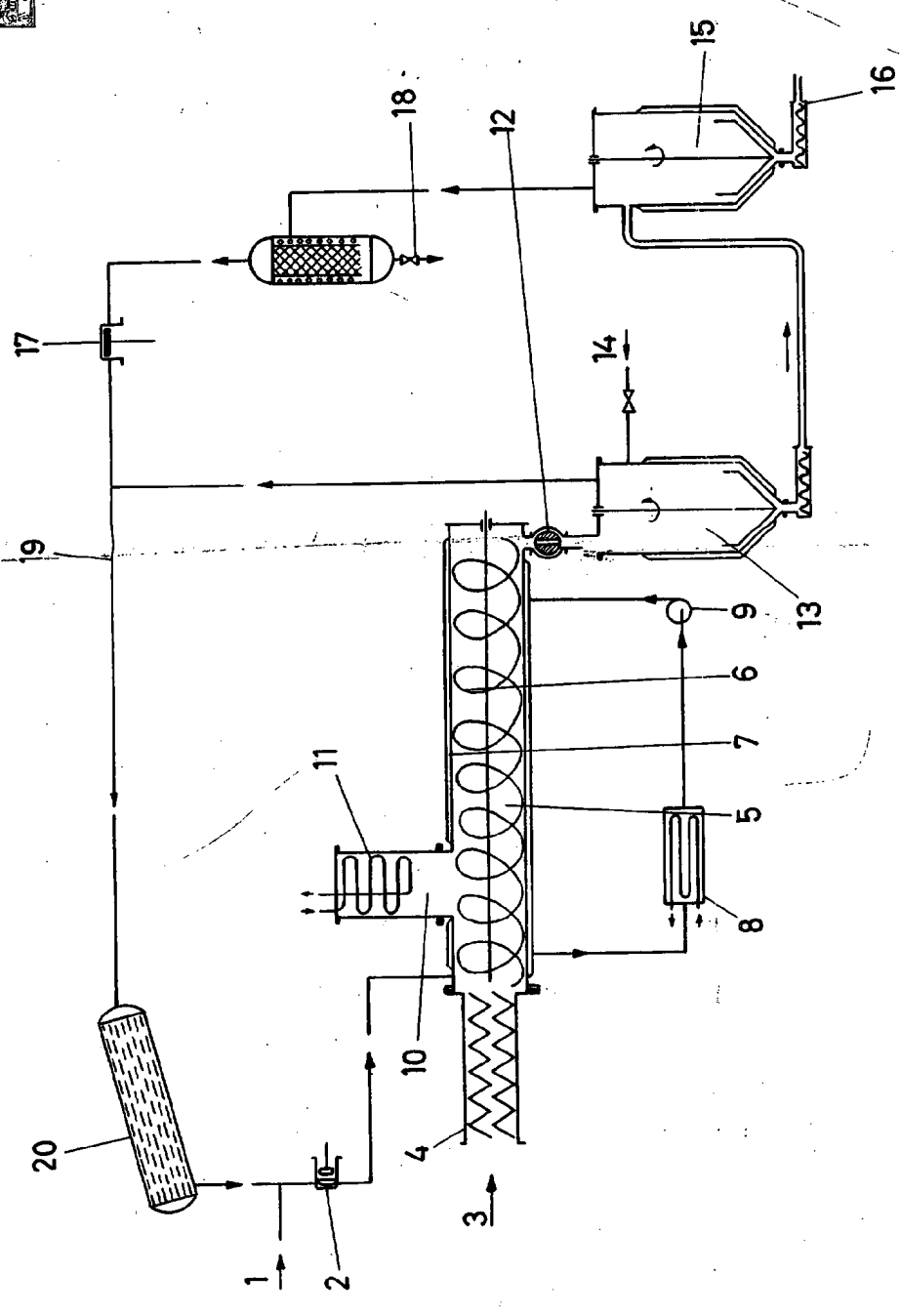
Madrid, 29 diciembre 1.966

BERNARDO UNGRIA

P.P.



29



ESCALA VARIABLE  
Madrid, 29 de diciembre de 1966  
BERNARDO UNGRIA  
P. P.

