

P-35.043

Order Letter 42.046

K- 96 (Tj) HF



Memoria descriptiva

339883

339883

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de TEIJIN LIMITED

entidad / ~~de nacionalidad~~ japonesa

con domicilio en número 1, Umeda, Kita-ku, Osaka, Japón.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR ACETATO DE CELULOSA --
BLANQUEADO Y PURIFICADO"



La presente invención se refiere a la producción de acetato de celulosa que tiene excelente resistencia al calor, y cuya coloreación, así como cuyo contenido de impurezas, son pequeños.

5 Para conseguir estos objetos, se han llevado a la --
práctica en el pasado los siguientes métodos: (1) reforzar el blanqueo y la purificación durante la etapa de material de pasta; (2) reforzar por medios físicos la purificación, durante la etapa de precipitación del acetato de celulosa,
10 o la etapa de lavado del precipitado; (3) efectuar tratamiento de blanqueo o estabilización en la etapa en que el acetato de celulosa sólido es dispersado en un líquido.

Sin embargo, estos métodos usuales tenían los siguientes defectos:

15 En el anterior método (1): (a) disminuye el rendimiento de pasta, como resultado de la intensificación de la etapa de purificación; (b) aún cuando se obtenga pasta blanca, tiene lugar una coloreación del acetato de celulosa durante la etapa de obtención de acetato de celulosa a partir de ella, como resultado de la formación de impurezas por deterioro de la celulosa o de sustancias contenidas en ella; (c) se imponen limitaciones en la medida en que se pueden efectuar blanqueo y purificación en el material de pasta, en vista de los requisitos respecto al grado de polimerización que ha de tener la pasta para que sea calificada como material para acetato de celulosa, así como otros
20 requisitos; (d) el grado de resistencia al calor del acetato de celulosa y su contenido de impurezas, en vez de ser afectado por la pasta usada, son afectados mucho más por las condiciones de manufactura del acetato de celulosa, y
25
30



otros diversos factores, durante el procedimiento de producción.

5 En el anterior método (2): (a) el tratamiento físico de purificación es efectuado elevando la concentración de ácido acético, o elevando las temperaturas de precipitación y lavado. Sin embargo, para obtener efectos de tratamiento que tengan un grado tal que sean deseables, ha de ser sacrificado considerablemente el rendimiento de acetato de celulosa, y, especialmente en el caso de eliminación de las impurezas que se convierten en causa de coloreación del producto, no se puede esperar mucho perfeccionamiento, aunque se haga un gran sacrificio en el rendimiento; (b) aunque las impurezas fácilmente solubles son difundidas y eliminadas por este método, las impurezas difícilmente solubles, que no son eliminadas, permanecen en el acetato de celulosa.

10 En el anterior método (3): (a) dado que el tratamiento del acetato de celulosa es efectuado en estado sólido, sus efectos dependen de la penetrabilidad del agente de blanqueo en el interior de los sólidos. Por tanto, no se pueden obtener efectos de blanqueo completamente satisfactorios, a no ser que se empleen condiciones extremas de operación, tal como usando el agente de blanqueo a altas concentraciones y temperaturas elevadas; (b) dado que es usual efectuar independientemente los tratamientos de blanqueo y estabilización, no solo aumentan las etapas de operación, sino que además se hace necesario para este fin un equipo separado exclusivo, aparte del equipo esencial requerido para la etapa de blanqueo del acetato de celulosa; (c) dado que se emplean condiciones extremas de tratamiento, hay numerosos



inconvenientes, tal como la disminución del grado de poli-
merización del acetato de celulosa, y su degeneración, y -
especialmente una disminución localizada del grado de poli-
merización, y degeneración, de los copos de acetato de ce-
lulosa, así como corrosión del equipo.

Con el fin de eliminar estos inconvenientes de los -
métodos usuales, el autor de la presente invención ha hecho
extensas investigaciones en la cuestión, con la consecuen-
cia de que se ha hallado que se podía alcanzar el objeto -
con mucha eficacia, sometiendo el acetato de celulosa a un
tratamiento de oxidación durante la etapa en que está en -
solución, y sometiénolo después a un tratamiento de reduc-
ción. La invención se perfeccionó sobre la base de este --
descubrimiento.

Concretamente, la invención se refiere a un procedi-
miento para producir acetato de celulosa purificado, que -
se caracteriza porque en el procedimiento para producir --
acetato de celulosa, en la etapa en que el acetato de celu-
losa está en estado de solución, antes de precipitar en --
forma de copos, se añade a dicha solución de 0,005 a 5% en
peso, basado en el acetato de celulosa, de un oxidante, pa-
ra efectuar el tratamiento de blanqueo con oxidación, y --
luego se añade de 0,001 a 10% en peso, basado en el aceta-
to de celulosa, de un agente reductor, para efectuar el --
tratamiento de reducción.

La invención se describirá a continuación de forma
más completa. Aparte de la etapa de blanqueo y purificación,
las etapas usuales que se emplean en el método ordinario -
para producir acetato de celulosa son también aplicables -
al procedimiento de la invención. Las etapas usuales para -



producir acetato de celulosa son bien conocidas. En resumen, el método ordinario para producir acetato de celulosa se efectúa de la forma siguiente.

5 La pasta, material de partida para el acetato de celulosa, se trata primero previamente, con ácido acético o con un líquido que tenga predominantemente ácido acético, para convertir al material en una forma que promueva la -- reacción de acetilación. Luego se acetila la pasta previamente tratada, con un líquido principal de reacción consistente en anhídrido acético, ácido acético y un ácido fuerte, o según el llamado método del cloruro de metileno, con un líquido principal de reacción consistente en anhídrido acético, ácido acético, dicloruro de metileno y un ácido fuerte, para convertirla en el llamado triacetato de celulosa. El ácido fuerte usado en el líquido principal de reacción desempeña una función catalítica en la reacción de -- acetilación, y se usa generalmente ácido sulfúrico, pero -- frecuentemente se usan ácidos tales como el ácido perclórico o sulfónico.

20 Para obtener triacetato de celulosa como producto final, el exceso de anhídrido acético es hidrolizado una vez completada la reacción de acetilación y, además, el ácido fuerte usado como catalizador en la reacción de acetilación es neutralizado mediante una solución acuosa de ácido acético que contiene acetato sódico o acetato amónico. La solución de triacetato de celulosa así neutralizada es sometida a precipitación en una solución acética acuosa, o en agua, para depositar copos de triacetato de celulosa.

25 Para obtener diacetato de celulosa como producto final, el exceso de ácido acético es hidrolizado una vez com

30



pletada la reacción de acetilación, tras lo cual se efectúa
la hidrólisis del triacetato de celulosa, después de una -
nueva adición de agua y, a veces, de un ácido fuerte como
catalizador. El llamado contenido de ácido acético combina
5 do en el triacetato de celulosa es de 61 a 62%, pero, como
resultado de la hidrólisis, se convierte en el llamado dia-
cetato de celulosa, con un índice de ácido acético de 53 a
10 56%. Cuando el acetato de celulosa ha llegado al índice de
ácido acético deseado, como resultado de la hidrólisis, se
restringe la hidrólisis de grado excesivo, por neutraliza-
ción del ácido fuerte usado como catalizador de la hidróli-
sis, añadiendo una solución de ácido acético acuoso que --
contiene acetato sódico o acetato amónico. La solución de
diacetato de celulosa así neutralizada es diluida con una
15 solución acuosa de ácido acético, o con agua, precipitando
así el diacetato de celulosa en forma de copos.

En el método del cloruro de metileno, el dicloruro -
de metileno usado es recuperado usualmente de la solución
de acetato de celulosa, antes de que precipite, por desti-
20 lación.

El ácido acético contenido en los copos del di- o --
triacetato de celulosa, obtenido por precipitación como se
ha descrito antes, es recuperado lavando con agua y secan-
do, y así se obtiene el producto final.

Hasta ahora, para obtener acetato de celulosa de bue-
25 na calidad, por estas etapas usuales de la producción de -
acetato de celulosa, la práctica consistía en efectuar, co-
mo se ha indicado antes, los tratamientos de blanqueo y es-
tabilización durante la etapa de precipitación o de lavado.

30 Se cree generalmente que las impurezas que se con---



vierten en causa de la coloreación del acetato de celulosa producido, así como las otras impurezas, por ejemplo furfural, se forman como resultado de la degeneración durante la reacción de acetilación o la hidrólisis, de impurezas tales, como, por ejemplo, pentosana, que están contenidas en el material de pasta. De nuevo, se cree que la estabilidad al calor del acetato de celulosa es empeorada también por tal como el ácido sulfúrico, que se ha unido a estas impurezas o a el acetato de celulosa.

Como condición indispensable para la producción de acetato de celulosa blanqueado y purificado según el procedimiento de la invención, el acetato de celulosa ha de ser sometido a un tratamiento de blanqueo con oxidación, por adición al mismo de un oxidante, mientras está en estado de solución, antes de que precipiten los copos del mismo, tras lo cual se somete el acetato de celulosa a un tratamiento reductor, por adición de un agente reductor.

El tratamiento de blanqueo con oxidación se efectúa preferiblemente después de la neutralización del ácido fuerte que se ha usado como catalizador. La razón es que existe la posibilidad de que algunos de los agentes de tratamiento puedan ser descompuestos por el ácido fuerte catalizador, y además para controlar inconvenientes tales como la disminución del grado de polimerización del acetato de celulosa, que en caso contrario se haría algo mayor. El momento de tratamiento más adecuado es el periodo inmediatamente antes de la iniciación de la precipitación.

Aunque como agente de tratamiento de oxidación se puede usar cualquiera de los oxidantes usuales, los más preferidos, debido a que no disminuye excesivamente el grado de



polimerización del acetato de celulosa, no quedan residuos en el acetato de celulosa, y no hay acción de corrosión en el equipo, son los permanganatos de metal alcalino, cromatos de metal alcalino, peróxido de hidrógeno, o peróxidos orgánicos tales como, por ejemplo, ácido peracético y peróxido de dicumilo. Sin embargo, los cloritos son también excelentes agentes de tratamiento de oxidación, según el equipo usado.

La adición de estos agentes de tratamiento de oxidación ha de ser en cantidad de 0,005 a 5% en peso, basado en el acetato de celulosa resultante. La cantidad que muestra tener efectos de blanqueo deseables, usando el material de pasta más purificado que se produce actualmente en el comercio, es al menos 0,005% en peso, basado en el acetato de celulosa resultante. Con cantidades menores que ésta se observa poco o ningún efecto. Por otra parte, el efecto de eliminación de la coloreación del acetato de celulosa es reforzado si se aumenta la cantidad añadida de agente de tratamiento, pero esto provoca una disminución del grado de polimerización del acetato de celulosa, o su degeneración, y por tanto no es deseable. Así, el límite superior de la cantidad añadida de agente de tratamiento se ha de fijar en 5% en peso. Bajo condiciones comerciales, se recomienda efectuar el tratamiento con adición de agente de tratamiento de oxidación en cantidad de 0,005 a 1% en peso, para obtener efectos pronunciados en el perfeccionamiento de la calidad del acetato de celulosa, así como desde el punto de vista de coste.

Aunque la temperatura a que se efectúa el tratamiento de oxidación del procedimiento de la invención variará se-



gún la cantidad añadida de agente de tratamiento, en general se pueden emplear temperaturas relativamente bajas, y se pueden obtener resultados satisfactorios con tales temperaturas. Si se toma en consideración la evitación de la degeneración del acetato de celulosa, se prefiere una temperatura no mayor de 70°C, en el caso de que el agente de tratamiento haya sido añadido en cantidad comprendida en el intervalo preferido antes indicado. Sin embargo, si la temperatura es demasiado baja la viscosidad de la solución de acetato de celulosa se hace excesivamente grande, y la operación se hace difícil. Por tanto, generalmente se prefiere una temperatura comprendida entre 20 y 70°C.

El tiempo de tratamiento se puede acortar al elevar la temperatura. A escala comercial servirá un periodo de 10 a 120 min para conseguir una mezcla homogénea del agente de tratamiento en la solución, pero no hay restricciones particulares. Según el procedimiento de la invención, la reacción de oxidación tiene lugar muy rápidamente, consiguiéndose el objetivo en el momento en que la mezcla ha llegado a ser homogénea.

Como se ha descrito antes, la primera característica nueva del procedimiento de la invención es que el tratamiento de oxidación se efectúa cuando el acetato de celulosa está en estado de solución. Esto es muy distintivo, cuando se compara con el tratamiento de blanqueo y purificación llevado a la práctica hasta ahora, en el que solo se efectuaba el tratamiento con materiales sólidos tales como el material de pasta o copos de acetato de celulosa. Se cree que los muy deseables resultados que se obtienen según el procedimiento de la invención se basan en el hecho de que el



agente de tratamiento no actúa localmente, sino uniformemente en la totalidad del acetato de celulosa e impurezas arrastradas, ya que el acetato de celulosa está dispersado molecularmente en la solución. Cuando se da el tratamiento de oxidación a los copos de acetato de celulosa, que están en forma sólida, no es uniforme la acción del agente de tratamiento sobre la superficie exterior de los copos y su interior. En consecuencia, se provoca localmente una disminución del grado de polimerización, o degeneración de los copos, y, además, para obtener un efecto de tratamiento de oxidación que sea satisfactorio en todos los copos se hace necesario aumentar la cantidad de agente de tratamiento usada, o emplear temperaturas elevadas. En contraposición a esto, según el procedimiento de la invención no tiene lugar tal disminución local del grado de polimerización ni degeneración. Además, dado que los resultados del tratamiento que se obtienen para una cantidad dada del agente de tratamiento usado, y una temperatura de tratamiento dada, son extraordinariamente buenos, se hace posible emplear condiciones de funcionamiento suaves.

Un resultado primordial que se obtiene con el tratamiento de oxidación de la invención es el blanqueo del acetato de celulosa. Otro resultado es que las impurezas reductoras, por ejemplo fulfural, que se forman a partir de las impurezas que quedan contenidas en la pasta durante las etapas de acetilación e hidrólisis, son descompuestas y eliminadas. En el pasado, estas impurezas reductoras permanecían retenidas en las aguas de desecho de las que se han separado los copos de acetato de celulosa, y posiblemente no se podían eliminar por ningún medio tal como destilación.



Por tanto, estas impurezas reductoras se acumulaban gradualmente en el ácido acético que se recuperaba de dichas aguas de sesecho, para ser recirculado para volver a usarlo. En consecuencia, se tenían efectos adversos en la reacción de acetilación, y se agravaba la coloreación del acetato de celulosa resultante. En contraste, según el procedimiento de la invención, estas impurezas perjudiciales son eliminadas casi completamente de la solución, antes de la etapa en que se aislan de ella los copos de acetato de celulosa.

En el procedimiento de la invención se obtiene el efecto máximo, para una cantidad dada de agente de tratamiento de oxidación, si el tratamiento se efectúa en el momento en que la concentración del acetato de celulosa es la máxima de todo el procedimiento. En otras palabras, bastará la mínima cantidad de agente de tratamiento para obtener los mismos resultados. Por tanto, si este tratamiento se efectúa después de haberse separado por destilación el dicloruro de metileno de la solución, en el método llamado del cloruro de metileno, los efectos son buenos a la vez que económicos.

La segunda característica nueva del procedimiento de la invención es que, después de haberse efectuado el tratamiento de oxidación antes descrito, se efectúa un tratamiento reductor, añadiendo un agente reductor a la solución de acetato de celulosa.

El tratamiento reductor no solo se refiere a aquellos casos en que se ha usado un exceso del agente de tratamiento de oxidación, y por tanto queda en la solución un exceso de oxidante, sino que también se convierten aquellas



impurezas, tal como, por ejemplo, el contenido de hierro, que no son eliminadas por el tratamiento de oxidación, formando materia soluble en agua, lo que demuestra así la acción de eliminación de impurezas que es característica de los agentes reductores.

5

Además, cuando la solución de acetato de celulosa es tratada con un agente reductor que forme burbujas después de completada la acción reductora, por ejemplo ácido oxálico, se proporcionan copos porosos de acetato de celulosa. Como resultado de ello, se simplifica mucho el posterior lavado de los copos, con la consecuencia de que se obtienen copos cuyo contenido de bajos polímeros e impurezas es pequeño. Por tanto, se refuerza la estabilidad del acetato de celulosa al calor.

10

15

Este tratamiento reductor no solo no causa ninguna descomposición sustancial del propio acetato de celulosa, y por tanto también es posible efectuar este tratamiento después de haber obtenido el acetato de celulosa en forma de copos, sino que, como en el caso del tratamiento de oxidación, es muy deseable efectuar este tratamiento durante el periodo en que el acetato de celulosa está en estado de solución. Para obtener los mejores resultados, el tratamiento reductor se debe efectuar lo antes posible después de completado el tratamiento de oxidación. Como agente reductor se usan aquellos que son difícilmente descompuestos por ácidos o agua, y entre los agentes más deseables se incluyen, por ejemplo, los ácidos oxálico, fórmico, fosforoso y sulfuroso, o sus sales de metal alcalino.

20

25

30

La cantidad de agente reductor añadido variará, desde luego, según la cantidad de oxidante usada. Si queda un



exceso de oxidante, la cantidad de agente reductor ha de ser tal que sea más que suficiente para descomponer el exceso de oxidante que queda en la solución. Se usa una cantidad comprendida entre 0,001 y 10% en peso, basado en el acetato de celulosa. Sin embargo, aunque la cantidad añadida de agente reductor sea un gran exceso, generalmente no se tienen efectos adversos sobre las propiedades del acetato de celulosa. Sin embargo, en el caso del ácido fosfórico, una adición del mismo en cantidad mayor del 10% en peso, basado en el acetato de celulosa, hace que se agrave la disminución del grado de polimerización, y por tanto ha de ser evitada. Comercialmente se recomienda una adición de agente reductor en cantidad de 0,01 a 3% en peso, basado en el acetato de celulosa.

No hay restricciones particulares respecto a la temperatura y tiempo del tratamiento reductor, pero, igual que sucede con el tratamiento de oxidación, se prefiere generalmente usar una temperatura de 20 a 70°C durante de 10 a 120 min.

Así, como se ha descrito antes, se consigue con gran eficacia la eliminación de la coloreación del acetato de celulosa, el perfeccionamiento de su estabilidad al calor, y la reducción de sus impurezas, efectuando primero el tratamiento de oxidación, cuando el acetato de celulosa está en forma de solución, y efectuando luego el tratamiento reductor.

Los siguientes ejemplos no limitativos se presentan para ilustrar más la invención. A no ser que se indique otra cosa, las partes y tantos por ciento son en peso.

Ejemplo 1

339883

Una pasta XG (marca registrada de pasta producida -- por Rayonier Company, E.E.UU.) fué acetilada por el método habitual del cloruro de metileno, tras lo cual se efectuó la hidrólisis. Cuando el índice de ácido acético del acetato de celulosa llegó a 54,8%, se efectuó la neutralización del ácido sulfúrico usado como catalizador, por adición de una solución acuosa de acetato sódico en ácido acético.

A 1000 partes de una solución de acetato de celulosa, consistente en 200 partes de diacetato de celulosa obtenido como se ha descrito antes, 30 partes de agua, 750 partes de ácido acético, y el resto de sulfato sódico, acetato sódico y dicloruro de metileno, se añadió, como oxidante, -- una solución acuosa de permanganato potásico, en la cantidad indicada en la tabla 1, tras lo cual se efectuó la agitación y mezclado de la solución de reacción durante 20 -- min a 60°C. Este fué seguido por adición, como agente reductor, de ácido fosforoso u oxálico, en la cantidad indicada en la tabla 1, seguido por agitación y mezclado de la solución durante 20 min a 60°C. Se añadió agua a la solución así obtenida, para precipitar el diacetato de celulosa en forma de copos. Este se lavó con agua y se secó, produciendo el producto final. Los métodos antes descritos -- fueron los de las experiencias 1 y 2, que se efectuaron según el procedimiento de la invención.

Independientemente, se efectuó la experiencia 3, ensayo de control, de forma similar pero sin dar el tratamiento de oxidación ni de reducción. Además, como comparación, el experimento en que solo se dió el tratamiento de oxidación es el indicado como experiencia 4. Si en este caso se aumenta más la cantidad usada de oxidante, quedarán en el

producto restos de oxidante, dándole una coloreación. Por otra parte, la experiencia 5 es aquella en que solo se dió el tratamiento reductor.

5

Tabla 1

Expe- rien- cia	Condiciones del experimento		
	Cantidad aña- dida de $KMnO_4$ acuoso al 5%, partes	Clase de agente reductor	Cantidad añadida de agente reduc- tor acuoso al 5%, partes
1	8	H_3PO_3	8
2	8	$(COOH)_2 \cdot 2H_2O$	6
3	0	-	0
4	4	-	0
5	0	H_3PO_3	8

20

339883



Calidad de los copos

Grado de color APHA	Conteni- do de ceniza, %	Conteni- do de hierro, ppm	Cloro orgá- nico, ppm	Resis- tencia al ca- lor
20	0,041	5,2	130	6,3
25	0,047	4,6	135	6,5
35	0,059	3,3	235	7,3
50	0,060	3,5	153	7,5
90	0,050	6,1	220	6,8

339883

producto restos de oxidante, dándole una coloreación. Por otra parte, la experiencia 5 es aquella en que solo se dió el tratamiento reductor.

5

Tabla 1

Expe rien cia	Condiciones del experimento			Grado de color APHA
	Cantidad aña- dida de $KMnO_4$ acuoso al 5%, partes	Clase de agente reductor	Cantidad añadida de agente reduc- tor acuoso al 5%, partes	
1	8	H_3PO_3	8	20
2	8	$(COOH)_2 \cdot 2H_2O$	6	25
3	0	-	0	95
4	4	-	0	50
5	0	H_3PO_3	8	90

15

20

339883



Calidad de los copos

Grado de color APHA	Contenido de ceniza, %	Contenido de hierro, ppm	Cloro orgánico, ppm	Resistencia al calor
20	0,041	5,2	130	6,3
25	0,047	4,6	135	6,5
95	0,059	8,3	235	7,3
50	0,060	8,5	153	7,5
90	0,050	6,1	220	6,8

339883



Nota: El grado de color APHA es el valor obtenido disolviendo 6 g de copos en 100 cc de un disolvente mixto consistente en 90% en peso de dicloruro de metileno y 10% en peso de metanol, y haciendo una comparación de color con la solución normalizada de Hazen, con la misma altura de líquido. Cuando menor sea este valor menor es la coloreación. La resistencia al calor es el valor determinado por el grado de coloreación obtenido después de llenar un tubo de ensayo con copos pulverizados, y calentar durante 10 min a 230°C. Es evidente que los resultados obtenidos en las experiencias 1 y 2, que se efectuaron según el procedimiento de la invención, sobrepasan a los de las otras experiencias, que se efectuaron a título de comparación.

Además, respecto a las experiencias 1 y 3, se recuperó ácido acético de las respectivas aguas de desecho, --- aguas que quedan después de aislar el diacetato de celulosa. Se hizo la determinación de la concentración de furfural en el ácido acético así recuperado. También se hizo un análisis cuantitativo de las impurezas reductoras contenidas en él, usando una solución. Los resultados se muestran en la table 2.

Tabla 2

Experiencia n°	Concentración de furfural en el ácido acético recuperado, %	cc de $KMnO_4$ 0,01N requeridos por cada 10 cc de ácido acético recuperado
1	0,008	1,5
3	0,027	6,3

339883



Por otra parte, cuando se escoge permanganato potásico y ácido oxálico, que corresponden a la experiencia 2, como agentes de tratamiento en el blanqueo de copos sólidos, se hace necesario, después del tratamiento, lavar con
5 cienzudamente los copos con agua blanda que no contenga --
iones calcio, tal como agua sometida a intercambio de io--
nes. Si no se efectúa este lavado se obtiene una solución
muy turbia cuando los copos así obtenidos son disueltos en
acetona, por ejemplo. Por tanto, los copos como éstos no -
10 son adecuados para obtener productos opacos o brillantes de
fibra u otros artículos con forma.

Sin embargo, en el caso de los copos precipitados de la experiencia 2, que se efectuó según el tratamiento de -
la invención, no aparece en absoluto tal turbidez, aunque
15 se laven los copos con, por ejemplo, agua que contiene 80
ppm de iones calcio.

Así, el tratamiento según la invención tiene la ventaja, también en este respecto, de que no se requiere un -
agua blanda costosa, tal como agua sometida a intercambio
20 de iones.

Ejemplo 2

Una pasta de borra (producida por Bockyl Company, --
EE.UU.) fué acetilada por el método habitual del cloruro de
metileno, después de lo cual se efectuó la hidrólisis. Cuan
25 do el índice de ácido acético del acetato de celulosa lle-
gó a 61%, el ácido sulfúrico que se usó como catalizador -
fué neutralizado con una solución de acetato sódico en áci-
do acético acuoso. A 1000 partes de una solución de acetato
de celulosa, consistente en 150 partes del triacetato -
30 de celulosa obtenido como se ha descrito antes, 50 partes



de dicloruro de metileno, 750 partes de ácido acético, 30 partes de agua, y el resto de sulfato sódico y acetato sódico, se añadieron los oxidantes indicados en la tabla 3, tras lo cual la solución fué agitada y mezclada durante 1 -
5 hora a 50°C. Esto fué seguido por adición de un agente reductor indicado en la tabla 3, y agitación y mezclado de la solución durante otra hora a 50°C. La solución de acetato de celulosa, una vez completado el tratamiento anterior, fué añadida a 8000 partes de una solución acuosa de ácido
10 acético al 20%, para precipitar triacetato de celulosa en forma de copos, que luego fueron lavados con agua y secados. Los resultados de las medidas de calidad de los copos se muestran en la tabla 3. Las experiencias 6, 7 y 8 son - experimentos efectuados según el procedimiento de la inven
15 ción, mientras que la experiencia 9 es un ensayo de control, y la experiencia 10 está fuera del ámbito de la invención.

379883

Tabla 3

Expe- rien- cia	Condiciones de los experimentos		
	Clase de oxidante	Cantidad aña- dida de oxi- dante, partes	Clase de agente reductor
6	Peróxido de dicu- milo	0,60	Na_2PO_3
7	Acido peracético	0,015	H_2PO_3
8	KMnO_4	0,015	Na_2SO_3
9	-	0	-
10	Acido peracético	0,005	H_2PO_3

339883



48

Cantidad aña- dada de agente reductor, partes	Calidad de los copos	
	Grado de color APFA*	Grado de polimeri- zación**
0,90	10	255
0,05	40	257
0,30	5	254
0	50	257
0,05	40	457

339883

Tabla 3

Expe rien cia	Condiciones de los experimentos		
	Clase de oxidante	Cantidad aña dida de oxi- dante, partes	Clase de agente reductor
6	Peróxido de dicu- milo	0,60	Na_3PO_3
7	Acido peracético	0,015	H_3PO_3
8	KMnO_4	0,015	Na_2SO_3
9	-	0	-
10	Acido peracético	0,005	H_3PO_3

339883



itos

	Calidad de los copos	
Cantidad añadi da de agente reductor, partes	Grado de color APHA*	Grado de polimeri zación**
0,90	10	255
0,05	40	257
0,30	5	254
0	50	257
0,05	40	457

339883



Nota: * El grado de color APHA de los copos se midió como se ha descrito en el ejemplo 1

5 ** El grado de polimerización de los copos de determinó obteniendo la viscosidad intrínseca (η) mediante el viscosímetro de Oswald, usando m-cresol como disolvente, y substituyendo luego en la expresión siguiente:

$$\text{Grado de polimerización} = \frac{\eta}{6,3} \times 10^4$$

10

La pasta de borra es generalmente de mejor calidad - que la pasta de madera.

15 Por los resultados experimentales de este ejemplo, - en el que se usó pasta de borra, se vé que se pueden esperar los efectos del procedimiento de la invención cuando - la cantidad de oxidante usada es al menos 0,005% en peso, basado en el acetato de celulosa.

Ejemplo 3

20 Una pasta para producir polynosic (producto de Sanyo Pulp Company, Japón) fué acetilada de la forma habitual, - tras lo cual fué hidrolizada. Cuando el índice de ácido -- acético del acetato de celulosa llegó a 55,3%, se añadió - una solución de acetato sódico en ácido acético acuoso, -- para neutralizar el ácido sulfúrico usado como catalizador.

25 A 1000 partes de una solución de acetato de celulosa consistente en 100 partes del acetato de celulosa obtenido como se ha descrito antes, 70 partes de agua, 300 partes de ácido acético, y el resto de sulfato sódico y acetato sódico, se añadió un oxidante indicado en la tabla 4, seguido

30 por agitación y mezclado de la solución durante 30 min a -



40°C, tras lo cual se añadió un agente reductor indicado -
en la tabla, y la solución fué agitada y mezclada duran-
te otros 30 min a 40°C. Esto fué seguido por introducción
de la solución de acetato de celulosa, así tratada, en agua,
5 para precipitar diacetato de celulosa en forma de copos, -
que fueron lavados con agua y secados, obteniéndose así el
producto diacetato de celulosa. Las experiencias 11 a 13 -
son experimentos efectuados según el procedimiento de la -
invención, mientras que la experiencia 14 es un ensayo de
10 control, y la experiencia 15 está fuera del ámbito de la -
invención.

339883



Tabla 4

Expo- rien- cia	Condiciones de los experimentos		
	Clase de oxidante	Cantidad añadida de oxidante, partes	Clase de agente reductor
11	$KMnO_4$	3,0	$(COOH)_2 \cdot 2H_2O$
12	Acido peracético	2,0	H_3PO_3
13	ídem	5,0	H_3PO_3
14	-	0	-
15	Acido peracético	7,0	H_3PO_3

339883

Cantidad aña- dida de agen- te reductor, partes	Calidad de los copos		
	Grado de color APHA	Resis- tencia al ca- lor	Grado de poli- meriza- ción
1,0	20	7,5	153
2,0	35	8,0	151
2,0	10	8,0	150
0	200	10,0	156
2,0	10	8,0	147

339883

Tabla 4

Expe rien cia	Condiciones de los experimentos			Cantida da de te redu partes
	Clase de oxidante	Cantidad añadida de oxidante, partes	Clase de agente reductor	
11	KMnO_4	3,0	$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0
12	Acido peracético	3,0	H_3PO_3	2,0
13	ídem	5,0	H_3PO_3	2,0
14	-	0	-	0
15	Acido peracético	7,0	H_3PO_3	2,0

339883



	Calidad de los copos		
Cantidad añada de agente reductor, partes	Grado de color APHA	Resistencia al calor	Grado de polimerización
1,0	20	7,5	153
2,0	35	8,0	151
2,0	10	8,0	150
0	200	10,0	156
2,0	10	8,0	147

339883



Nota: El grado de color APHA y la resistencia al calor se midieron como se ha descrito en el ejemplo 1

El grado de polimerización se determinó obteniendo la viscosidad intrínseca (η) mediante el viscosímetro de Oswald, usando acetona como disolvente, y sustituyendo en la expresión siguiente:

$$\text{Grado de polimerización} = \frac{\eta}{9,0} \times 10^4$$

Hasta ahora, la pasta para producir polynosic no se consideraba adecuada para producir acetato de celulosa. Una de las razones era que la coloreación del acetato de celulosa obtenido de ella era excesiva. Incluso en un caso tal como éste se obtienen fácilmente buenos resultados, como lo muestra la experiencia 13, por adición de un agente de tratamiento oxidante en cantidad del orden de 5% en peso, basado en el acetato de celulosa. Aunque la cantidad añadida de agente de tratamiento oxidante sea aumentada hasta 7%, como en la experiencia 15, no se pueden observar perfeccionamientos del grado de color y resistencia al calor commensurables con tal aumento. Por otra parte, el grado de polimerización solo continúa disminuyendo. Por tanto, no es deseable un aumento de la adición más allá de 5% en peso.

Ejemplo 4

Una pasta "Placetate" (marca registrada de pasta producida por Rayonier Company, EE.UU.) fué acetilada por el método habitual del cloruro de metileno, tras lo cual fué hidrolizada. Cuando el índice de ácido acético del acetato de celulosa llegó a 55,5%, se añadió una solución de acetato sódico en ácido acético acuoso, para neutralizar el áci-



do sulfúrico usado como catalizador. A 1000 partes de una -
solución de acetato de celulosa, consistente en 200 partes
del diacetato de celulosa obtenido como se ha descrito an--
tes, 40 partes de agua, 730 partes de ácido acético, 10 par
tes de dicloruro de metileno, 15 partes de sulfato sódico y
5 partes de acetato sódico, se añadieron 8 partes de una so
lución acuosa de permanganato potásico al 5%, seguido por -
agitación y mezclado de la solución durante 30 min a 60°C,
tras lo cual se añadieron 5 partes de una solución acuosa -
de ácido fosfórico al 5%, a la solución, que luego fué agi-
tada y mezclada durante otros 30 min a 60°C. Esto fué segui
do por adición de agua, para precipitar diacetato de celulo
sa en forma de copos, que fué lavado con agua y secado, pro
duciendo el producto diacetato de celulosa.

Las medias de calidad de estos copos se muestran en -
la tabla 5, experiencia 16. Se efectuó una experiencia 17 -
de control al mismo tiempo que la anterior experiencia, bajo
condiciones idénticas, salvo en que no se dió el tratamien-
to de oxidación. Las medidas de calidad del diacetato de ce
lulosa resultante se muestran en la experiencia 17 de la ta
bla 5. Para comparar el diacetato de celulosa obtenido en -
la experiencia 17, ensayo de control, con el obtenido en la
experiencia 16, que fué según el procedimiento de la inven-
ción, los copos de acetato de celulosa de la primera fueron
sometidos a un tratamiento de blanqueo, en estado sólido. -
Las condiciones del tratamiento de blanqueo se ajustaron de
tal forma que el producto tuviera el mismo grado de color -
APHA que el del producto obtenido en la experiencia 16. Con
cretamente, se añadieron 800 partes de una solución acuosa
de ácido acético al 5% a 100 partes de los copos de acetato



de celulosa obtenidos en el ensayo de control, tras lo cual se calentó la solución a 100°C. Luego se añadieron 16 partes de una solución acuosa de permanganato potásico al 5%, y se efectuó el tratamiento de oxidación durante 90 min a 100°C. Esto fué seguido por un tratamiento reductor que se efectuó durante 90 min a 100°C, después de añadir 100 partes de una solución acuosa de ácido fosforoso al 10%. Después del tratamiento, los copos fueron lavados con agua y secados. Las medidas de calidad de los copos así obtenidos se muestran en la experiencia 18 de la tabla 5.

Tabla 5

Expe rien cia	Calidad de los copos			
	Grado de color APHA	Índice de ácido acé tico, %	Viscosidad de la solución acética al 20%, seg	Grado de polime rización
16	10	55,4	42	174
17	50	55,4	42	175
18	10	55,2	48	169

Como se puede apreciar por estos experimentos, en el caso del método en que el acetato de celulosa resultante es tratado después de haber sido precipitado y transformado en sólido, se han de emplear unas condiciones de tratamiento que son mucho más rigurosas que las del procedimien

339883



to de la invención, para obtener igual grado de blanqueo. Por tanto, también tiene como resultado la disminución del grado de polimerización del producto. Además, a pesar de - la disminución del grado de polimerización, la viscosidad de la solución aumenta. Se cree que ésto es debido a una falsa viscosidad, debida a una degeneración local del acetato de celulosa que se ha sometido al tratamiento de blanqueo en estado sólido. Por el hecho de que se demuestra un fenómeno tal como éste, es evidente que se tendrán efectos adversos, especialmente en la aptitud de los filamentos para ser hilados, cuando se hile una solución de hilado preparada disolviendo estos copos. Por tanto, el acetato de celulosa tratado de esta forma no es deseable. La viscosidad indicada en la tabla anterior fué determinada según el método ASTM-E.

Ejemplo 5

Se efectuaron experimentos según el procedimiento de la invención (experiencias 19 y 20), y experimentos comparativos en los que se trataron los copos sólidos (experiencias 21 y 22), así como un ensayo de control (experiencia 23), igual que en el ejemplo 4, salvo en que se usó cloruro sódico como agente de tratamiento de oxidación, y ácido fosforoso como agente de tratamiento reductor. La razón de usar los anteriores productos químicos como agentes de tratamiento fué que se confirmó el hecho de que éstos son los que tienen los efectos menos adversos sobre el producto, cuando se trató acetato de celulosa en forma sólida de copos. Por tanto, este ejemplo se efectuó para probar que el procedimiento de la invención es muy superior, incluso cuando se usen los agentes de tratamiento que son más ade-



cuados para tratar copos sólidos.

La acetilación de la pasta se efectuó exactamente como se ha descrito en el ejemplo 1. Las cantidades de agentes de tratamiento usadas fueron las indicadas en la tabla 6. Los tratamientos oxidantes y reductor se efectuaron, respectivamente, durante 20 min a 60°C, en las experiencias 19 y 20 (procedimiento de la invención). En las experiencias 21 y 22 (método de tratamiento de copos), unos copos que ascendían al 20% en peso fueron dispersados en agua, tras lo cual se efectuaron los tratamientos de oxidación y reducción, respectivamente, durante 90 min a 60°C. Las medidas de calidad de los productos así obtenidos se muestran en la tabla 6.

339883



Tabla 6

Expe- rien- cia	Condiciones		Calidad de los copos	
	Cantidad de NaClO ₂ usada, basada en los copos, % en peso	Cantidad de H ₂ PO ₃ usada, basada en los copos, % en peso	Grado de color APHA	Grado de po- limeriza- ción
19	0,1	0,05	50	174
20	0,2	0,1	20	172
21	0,2	0,1	65	172
22	0,3	0,4	25	169
23	0	0	90	175

339883

339883

Tabla 6

Expe rien cia	Condiciones		Grado color APHA
	Cantidad de NaClO_2 usada, basada en los copos, % en peso	Cantidad de H_3PO_3 usada, basada en los copos, % en peso	
19	0,1	0,05	50
20	0,2	0,1	20
21	0,2	0,1	65
22	0,8	0,4	25
23	0	0	90

339883



Calidad de los copos	
Grado de color APHA	Grado de polimerización
50	174
20	172
65	172
25	169
90	175

339883



5 Como se puede apreciar por estos resultados, aún cuando se usan agentes de tratamiento que son favorables para el método de blanqueo de sólidos, en el caso del procedimiento de la invención se pueden usar condiciones mucho más suaves para obtener productos que tienen el mismo grado de color. Por tanto, no tiene lugar disminución del grado de polimerización ni degeneración local.

10 N O T A

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

15 1.- Un procedimiento para producir acetato de celulosa blanqueado y purificado, que comprende efectuar, en el curso de la producción de acetato de celulosa, un tratamiento de oxidación seguido por un tratamiento reductor, durante la etapa en que el acetato de celulosa está en estado de solución, antes de su precipitación, efectuándose dichos -
20 tratamientos oxidantes y reductor por adición a dicha solución de, respectivamente, de 0,005 a 5% en peso de un oxidante y de 0,001 a 10% en peso de un agente reductor, basado en el acetato de celulosa.

25 2.- Un procedimiento para producir acetato de celulosa blanqueado y purificado, que comprende efectuar, en el curso de la producción de acetato de celulosa, un tratamiento de oxidación seguido por un tratamiento reductor, durante la etapa en que el acetato de celulosa está en estado de solución, después de neutralizar el ácido fuerte usado
30 como catalizador y antes de precipitar el acetato de celu-



losa, efectuándose dichos tratamientos oxidantes y reductor por adición a dicha solución de, respectivamente, de 0,005 a 5% en peso de un antioxidante, y de 0,001 a 10% en peso de un agente reductor, basado en el acetato de celulosa.

5

3.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde la cantidad de dicho oxidante es de 0,05 a 1% en peso, y la de dicho agente reductor es de 0,01 a 3% en peso.

10

4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde dicho tratamiento de oxidación se efectúa durante de 10 a 120 min, a de 20 a 70°C.

15

5.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde dicho tratamiento reductor se efectúa durante de 60 a 120 min, a de 20 a 70°C.

6.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde dicho oxidante es un permanganato de metal alcalino.

20

7.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde dicho agente reductor es ácido oxálico.

8.- Un procedimiento para producir acetato de celulosa blanqueado y purificado.

25

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

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

Madrid

P.A.

4 JUL 1967
339883

MLG.

Alberto de Ekabuzk
Por Poderes

24-6-67

- 30 -