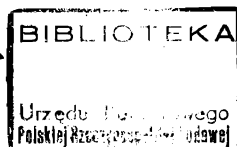


14 lutego 1927 r.

C08b, 3/06

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIIS PATENTOWY

Nr 4872.

Kl. 12 o 6.

The Ketoid Company
(Wilmington, Delaware, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób wytwarzania octanu celulozy.

Zgłoszono 2 lipca 1925 r.

Udzielono 6 maja 1926 r.

Pierwszeństwo: 22 lipca 1924 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek niniejszy dotyczy wytwarzania octanu celulozy.

Wielu już badaczy zajmowało się sprawą estryfikacji celulozy zapomocą kwasu octowego, celem wytworzenia octanu celulozy, z zastosowaniem lub bez zastosowania bezwodnika kwasowego oraz czynników odwadniających lub skraplających, jak np. chlorku cynkowego, kwasu siarkowego i temu podobnych. Pomimo tego, że pod względem jakości estry te okazały się zupełnie zadawalniające, to jednak wysoki koszt wytwarzania ich zapomocą znanych dotychczas sposobów uniemożliwił ich szersze zastosowanie. Octan celulozy wytwarzany był bowiem dotychczas zapomocą traktowania celulozy wielkim nadmiarem bezwodnika octowego i kwasu octowego w obecności katalizatora, jak np. kwasu siarkowego, ale sposób ten jest kosztowny, wskutek czego nie mógł być stosowany na większą skalę.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest tańszy i pod niektórymi względami lepszy sposób wytwarzania octanu celulozy. Podstawą tego sposobu jest dokonane przez wynalazców odkrycie, iż keten, znajdujący się w pewnych określonych warunkach w zetknięciu z celulozą, wywołuje szybką estryfikację tej celulozy w stopniu pożądanym. Keteny dają się przedstawić zapomocą formuły ogólnej $R=C=O$, gdzie R oznacza grupę organiczną dwuwartościową, jak np. w ketenie metylowym $CH_3CH=C=O$ i ketenie $CH_2=C=O$, które zawierają grupę CO .

Reakcja, zachodząca pomiędzy celulozą i ketenem, polega na bezpośrednim dodaniu ketenu do grupy bezwodnikowej w cząsteczce celulozy bez wytworzenia wody.

W używanych dotychczas sposobach wytwarzania octanu celulozy zapomocą kwasu octowego i bezwodnika octowego

trzeba było stosować duży nadmiar tego bezwodnika celem pochłonięcia lub związania wody, powstałej w czasie estryfikacji, co właśnie było jedną z głównych przyczyn wysokich kosztów wytwarzania octanu celulozy.

Sposób niniejszy polega na wywołaniu bezpośredniego zetknięcia się ketenu z celulozą, które powoduje wytworzenie się estru celulozy, posiadającego grupę kwasową, zawierającą tę samą ilość atomów węgla, co i zastosowany keten. Najniższy z szeregu związków ketenowych, keten C_2H_2O , połączy się więc bezpośrednio z celulozą, tworząc ecetyl celulozy.

Stopień estryfikacji można regulować zapomocą czasu trwania zetknięcia się ketenu z celulożą. Przy wytwarzaniu np. acetylu celulozy ilość grup acetylowych, związanych z cząstką celulozy celem utworzenia właściwego octanu celulozy, reguluje się z łatwością tak, że przy traktowaniu np. celulozy bawełnianej otrzymuje się acetyl celulozy, zawierający 52% acetylu (CH_3CO).

Niniejszy sposób estryfikacji celulozy zapomocą ketenu można zastosować do celulozy w jej zwykłej postaci rynkowej, jak np. bawełny, bawełny surowej, szarpi bawełnianych, papieru, miazgi drzewnej, mąki drzewnej, słomy, juty i temu podobnej lub, co jest korzystne pod niektórymi względami, do celulozy czystej lub hydrocelulozy. Hydro-celulozę można otrzymać zapomocą odtworzenia (regeneracji) ksantogenu celulozy (wiskozy) z miedzio-amonu celulozy lub z roztworów celulozy w kwasie siarkowym, kwasie chlorowodorowym, kwasie azotowym, chlorku cynkowym, chlorku glinowym i t. d.

Ponieważ keten przy zwykłej temperaturze jest gazem, więc należy celulozę, poddaną jego działaniu, nasycić płynem, mogącym rozpuścić w sobie ten keten, jak np. destylatem smoły z węgla (benzol lub toluen) albo ropą naftową lub jej destylatem

(cerezyną, benzyną i t. d.), zarówno oddzielnie, jak i w mieszaninie.

Najlepsze wyniki osiąga się jednak, zwilżając celulozę bezwodnikiem kwasu octowego, którego grupa acylowa jest taką samą, jak także grupa, utworzona w cząsteczce celulozy przez użyty do reakcji keten. Stosując więc do wytwarzania octanu celulozy keten C_2H_2O , zwilża się celulozę bezwodnikiem kwasu octowego, który działa wówczas jako pochłaniacz, przy stykaniu się ketenu ze zwilżoną celulożą. Albo też zwilża się celulozę kwasem octowym, zawierającym małą ilość lub wcale nie zawierającym bezwodnika kwasu octowego i doprowadza się keten w postaci gazu do zwilżonej w ten sposób celulozy; kwas octowy przetwarza się wówczas od razu w bezwodnik kwasu octowego, wobec czego celuloza zaczyna acetylować się z wielką energią.

Stwierdzono również, że korzystnem jest domieszać do płynnego czynnika zwilżającego niewielkie ilości katalizatora, jak np. chlorku cynkowego, kwasu chlorosulfonowego, kwasu siarkowego i t. d. Sposób proponowany wykonywa się w zamkniętej komorze, w której umieszcza się przygotowaną w powyższy sposób celulozę. Z komory tej wypompowuje się następnie powietrze (celem pozbawienia celulozy zawartego w niej powietrza) i doprowadza do niej keten.

Przebieg estryfikacji sprawdza się zapomocą rozpuszczania celulozy w odczynniku albo przez rozpuszczanie próbek masy reagującej w małej ilości kwasu octowego. Po zakończeniu estryfikacji ester można usunąć z roztworu przez dodanie wody, po czem przemycza się go celem uwolnienia od kwasu, a następnie suszy w umiarkowanej temperaturze.

Przykład I. Do odpowiedniej mieszarki wprowadza się 45,35 kg oczyszczonej celulozy bawełnianej i zwilża się ją 45,35 kg bezwodnika kwasu octowego, zawierającego

2,25 kg kwasu siarkowego. Z naładowanej w ten sposób mieszarki wypompowuje się powietrze i następnie doprowadza do niej w strumieniu ciągłym lub przerywanym keten w postaci gazu celem podtrzymywania przebiegu reakcji. Całą tę masę miesza się potem energicznie przy temperaturze, najlepiej, poniżej 30° C. Estryfikację stwierdza się, rozpuszczając małą próbkę masy w kwasie octowym.

Przykład II. Do odpowiedniej mieszarki wkłada się 45,35 kg oczyszczonej celulozy bawełnianej i zwilża mieszaniną, składającą się z 45,35 kg kwasu octowego, 4,53 kg bezwodnika kwasu octowego i 2,25 kg kwasu siarkowego. Następnie wypompowuje się powietrze i wpuszcza keten podobnie, jak w przykładzie I, poczem całą zawartość miesza się przy temperaturze poniżej 30° C. Traktowana w ten sposób masa traci wkrótce charakterystyczny wygląd celulozy bawełnianej, przybierając postać luźnej, ciastowatej masy, która wkońcu przemienia się w gęste ciało podobne do melasy, co oznacza, iż nastąpiła już całkowita acetylacja.

Przykład III. Do komory mogącej wytrzymać wysokie ciśnienie, wpuszcza się oczyszczoną celulozę bawełnianą, a następnie włącza do tej komory keten w postaci gazu pod ciśnieniem 2 lub więcej atmosfer, przyczem utrzymuje się temperaturę na wysokości około 70° C aż do chwili estryfikacji celulozy, co stwierdza się w sposób podany w przykładach poprzednich. Z przykładu III widać, że w praktyce zapomocą proponowanego sposobu można wytwarzać estry celulozy zapomocą oddziaływania ketenu na celulozę, bez używania czynnika zwilżającego do tej celulozy oraz bez stosowania katalizatora lub czynnika skraplającego (zgęszczającego). W praktyce lepiej jest jednak stosować czynnik zwilżający w sposób wskazany w przykładach I i II, jak również katalizator lub czynnik skraplający.

W pewnych warunkach masa acetyluje się, nie przybierając bynajmniej postaci ciała podobnego do gęstej melasy, a wówczas acetylację stwierdza się przez traktowanie małej próbki kwasem octowym, w ilości trzy razy większej pod względem wagi od tej próbki. Jeżeli potraktowana w ten sposób próbka przybiera wygląd i konsystencję melasy, to jest to dowodem, że acetylowanie zostało dokonane.

Sposób niniejszy jest nie tylko tańszy i szybszy od znanych dotychczas sposobów wytwarzania acetylu celulozy, lecz posiada również tę zaletę, iż pozwala wytwarzać ester czystszy od wyrabianego zapomocą dotychczasowych sposobów.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania octanu celulozy, znamieny tem, że na celulozę oddziaływa się ketenem w postaci gazu.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że celulozę zwilża się płynem, w którym keten gazowy może rozpuszczać się i że na tę zwilżoną celulozę oddziaływa się ketenem w postaci gazu.
3. Sposób według zastrz. 2, znamieny tem, że wykonywuje się go w nieobecności powietrza przy energicznym mieszaniu.
4. Sposób według zastrz. 2 i 3, znamieny tem, że celulozę zwilża się zapomocą bezwodnika kwasu octowego.
5. Sposób według zastrz. 4, znamieny tem, że celulozę zwilża się najpierw kwasem octowym, który przetwarza się następnie w bezwodnik kwasu octowego wskutek działania ketenu.
6. Sposób według zastrz. 2, znamieny tem, że stosuje się w nim płyn zwilżający, który nie oddziaływa chemicznie na keten.

The Ketoid Company.

Zastępca: M. Brokman,
rzecznik patentowy.