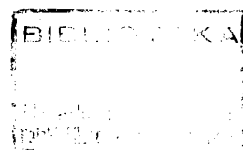


Warszawa, 23 września 1933 r.

URZĄD PATENTOWY

Dof 3/12



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18355.

Kl. 29 b, 3/03.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel
(Bazylea, Szwajcaria).

Sposób wytwarzania roztworów celulozy.

Zgłoszono 15 września 1931 r.

Udzielono 29 kwietnia 1933 r.

Pierwszeństwo: 27 września 1930 r. (Szwajcaria).

Wykryto, że przeprowadzone w stanie ciekłym czwartorzędne sole amonowe same lub w obecności odpowiednich rozpuszczalników wykazują niespodzianą właściwość rozpuszczania celulozy z wytwarzaniem roztworów o mniejszej lub większej lepkości. Cieczami takimi są przede wszystkim bezwodne zasady, zawierające azot, jak: bezwodny amonjak lub zasady organiczne, nierozkładające się czwartorzędne sole amonowe, jak: alkiloaminy (np. jedno- dwu- lub trójmetyloamina) anilina, jednometyloanilina, dwumetyloanilina, pirydyna, pikolina, lutydyna, techniczne zasady pirydynowe, mieszaniny tych związków i t. d.

Z pośród soli amonowych jako działające najkorzystniej należy wymienić sole

chlorowcowe, jak chlorki, bromki i jodki. Można stosować również inne sole, np. siarczany, azotany albo sole organiczne, jak: mrówczany, octany i t. d. Dalej z pośród soli amonowych specjalnie dobrze działają te, które się wyprowadzają od estrów kwasów chlorowcowodorowych, zawierających do 8 atomów węgla, jak chlorku benzylu, chlorku etylowego, propylowego lub butylowego albo też od haloidków heksylowych i oktylowych. Można również osiągnąć dobre wyniki przy użyciu innych chlorków, np. estrów kwasów chlorowcołuszczowych, jak kwasu chlorooctowego, albo przy użyciu produktów nienasyconych, jak chlorowcopochodnych allilowych. Z tak otrzymanych roztworów można zpowrotem wy-

dzielić celulozę odpowiednimi środkami strącającymi, przyczem zależnie od zastosowanych warunków, otrzymuje się sztuczne nici, błony, sztuczne masy i t. d.

Nowe roztwory celulozy, wytworzone zgodnie z niniejszym wynalazkiem, zawierają celulozę w postaci bardzo reaktywnej. Roztwory te są trwałe w ciągu nieograniczonego czasu. W razie potrzeby do roztworów tych można dodawać odpowiednie bezwodne środki rozcieńczające i inne odpowiednie dodatki. Dodatkami takimi mogą być np.: materiały działające redukująco, jak np. paraformaldehyd, glukoza, laktoza i t. d. Dalszymi odpowiednimi dodatkami są takie produkty, jak skrobia, dekstryna i t. d.

Przykład I. 200 części bezwodnego chlorku benzylopirydyniowego stapia się w mieszarce i ogrzewa do 110 — 115°C. W tej temperaturze wprowadza się 10 części celulozy (najlepiej w postaci celulozy regenerowanej) i stale mieszając, utrzymuje się mieszaninę w tej temperaturze aż do wytworzenia się jednorodnego roztworu.

Przykład II. Mieszaninę 1200 części suchej pirydyny i 700 części chlorku benzyloвого, mieszając ogrzewa się do 85—90°C, poczem przy pomocy ewentualnego chłodzenia tak reguluje się samorzutne ogrzewanie się mieszaniny, żeby temperatura jej nie przekroczyła 95°, aż do zakończenia powstawania chlorku benzylopirydyniowego i do wytworzenia przejrzystego roztworu.

Do tak przygotowanego pirydynowego roztworu chlorku benzylopirydyniowego wprowadza się 100 części mialko rozdrobnionej, regenerowanej celulozy i podniósłszy temperaturę do 110°C, miesza się mieszaninę aż do wytworzenia jednorodnego roztworu.

Przykład III. 100 części chlorku benzylopirydyniowego w temperaturze 110 — 115°C miesza się z 20 częściami pirydyny i do jednorodnego roztworu dodaje się 6 części celulozy (najlepiej w postaci celulozy

regenerowanej)). Stale mieszając, utrzymuje się mieszaninę w temperaturze 115°C, przyczem celuloza rozpuszcza się wytwarzając lepłą ciecz.

Przykład IV. Do mieszkarki wprowadza się 100 części suchej pirydyny, 60 części chlorku benzylowego i 11,2 części suchej celulozy (najlepiej w postaci celulozy regenerowanej) i stale mieszając ogrzewa się mieszaninę dopóty, aż temperatura jej zacznie wzrastać bez dalszego dopływu ciepła z zewnątrz. Od tej chwili stosuje się chłodzenie, aby temperatura nie przekroczyła 115°C. Jednocześnie z wytwarzaniem chlorku benzylopirydyniowego celuloza mocno pęcznieje. Skoro mieszanina przestanie się samorzutnie ogrzewać, utrzymuje się jej temperaturę przy 115° stale mieszając, przyczem, zależnie od gatunku użytej celulozy, ta ostatnia w ciągu kilku minut do kilku godzin rozpuszcza się i daje bardzo lepłą czerwono-brunatną ciecz.

Pirydynę można zastąpić innymi trzyczorzędnymi zasadami albo ich mieszaninami, np. mieszaniną 75 części pirydyny i 25 części pikoliny i t. d. Podczas przedzenia tak otrzymanych roztworów, np. do wody, rozcieńczonych kwasów, alkoholi i t. d. otrzymuje się bardzo mocne nitki celulozowe.

Przykład V. Do mieszaniny chlorku allilopirydyniowego i pirydyny, którą można otrzymać ogrzewając pod chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej 50 części chlorku allilowego ze 100 częściami pirydyny aż do całkowitego zakończenia powstawania związku pirydyniowego, wprowadza się 8 części suchego wybielonego błonnika. Mieszaninę miesza się w temperaturze 105 — 110°C aż do całkowitego rozpuszczenia celulozy, przyczem otrzymuje się lepki roztwór, który po wylaniu do wody wydziela celulozę w postaci zwartych kawałków.

Przykład VI. 100 części chlorku etylopirydyniowego rozpuszcza się w 50 częściach pirydyny, poczem do przezroczystego roz-

tworu w temperaturze 90 — 95°C wprowadza się 75 części suchego lintersu. Mieszaninę miesza się w podanej temperaturze dopóty, aż celuloza szybko spęcznieje i wytworzy ciągliwą masę, która podczas dalszego mieszania przekształca się na bardzo lepki zupełnie przezroczysty roztwór, dający się doskonale praść. Właściwości przędzy można znacznie polepszyć, wprowadzając podczas procesu rozpuszczania celulozy pewne dodatki, jak paraformaldehyd, glukozę, laktozę, skrobię, dekstrynę i t. d. Lepkość roztworu celulozowego można dowolnie zmieniać, podnosząc temperaturę roztworu albo też ogrzewając mieszaninę dłużej.

Roztwory celulozy otrzymuje się również, jeśli wymienione 50 części pirydyny zastąpić 32 częściami aniliny lub 37 częściami metyloaniliny.

Przykład VII. 75 części estru etylowego kwasu jednochlorooctowego i 100 części pirydyny, stale mieszając, ogrzewa się do 90 — 100°C, poczem w ciągu reakcji, aby mieszanina nie ogrzała się znacznie powyżej podanej temperatury stosuje się oziębianie, aż do całkowitego zakończenia wytwarzania estru etylowego kwasu pirydyniochlorooctowego.

Do tak otrzymanego żółto zabarwionego pirydyniowego roztworu estru etylowego kwasu pirydyniochlorooctowego wprowadza się 10 części drobno pokrajanej i suchej celulozy, zregenerowanej z wiskozy, poczem mieszaninę w temperaturze 105 — 110°C miesza się aż do całkowitego rozpuszczenia celulozy, co trwa 30 minut do godziny. Otrzymuje się brunatny lepki roztwór celulozy, który podczas przędzenia

do wody wydziela celulozę w postaci słabo zabarwionych nitek.

Procesy, podane w niniejszym opisie, zaleca się prowadzić wogóle bez dostępu powietrza albo w obecności obojętnego gazu.

We wszystkich wyżej podanych przykładach obojętnem jest, czy użyta pirydyna jest pirydyną czystą, czy pirydyną techniczną.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania roztworów pochodnych celulozy, znamienny tem, że celulozę rozpuszcza się w przeprowadzonych w stan ciekły czwartorzędnych solach amonowych.

2. Sposób wytwarzania roztworów celulozy, znamienny tem, że celulozę rozpuszcza się w przeprowadzonych w stan ciekły czwartorzędnych solach amonowych w obecności ciekłych zasad, zawierających azot.

3. Sposób wytwarzania roztworów celulozy, znamienny tem, że celulozę w obecności ciekłych zasad zawierających azot, rozpuszcza się w ciekłych czwartorzędnych haloidkach amonowych, wyprowadzających się od cyklicznych zasad trzeciorzędnych szeregu pirydynowego i od takich estrów kwasów chlorowcowodorowych, które nie zawierają więcej niż 8 atomów węgla.

Gesellschaft für Chemische
Industrie in Basel.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.