

30 stycznia 1928 r.



2
c08 b 3/06

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 6477.

Kl. 12 o 6.

Henry Dreyfus
(Londyn, Wielka Brytania).

Sposób wytwarzania pochodnych celulozy.

Zgłoszono 23 maja 1923 r.

Udzielono 6 grudnia 1926 r.

Pierwszeństwo: 24 maja 1922 r. (Wielka Brytania).

Wynalazek niniejszy dotyczy wytwarzania nowych alifatycznych estrów celulozy, w szczególności octanu celulozy, z celulozy lub z produktów, stanowiących jej bliskie przetwory.

W angielskich patentach Nr 14 101/1915, 6493/1915, 101 555 i 100 009 opisane były sposoby wyrobu octanów celulozy, przyczem otrzymywano wartościowe produkty. W procesach opisanych we wspomnianych opisach patentowych, roztwory acetylowe mogą być otrzymywane o takiej lepkości, że produkty te są prawie sztywne. Octany celulozy otrzymywane tym sposobem są ze wszystkich znanych najwięcej lepkie t. j. one dają roztwory o największej lepkości w roztworze acetylowym, zarówno jak i w in-

nych roztworach i są charakterystyczne dzięki specjalnym własnościom, szczególnie z punktu widzenia wytrzymałości na różne fizyczne próby i mechaniczne naprężenia, czy to w postaci sztucznego jedwabiu, czy też jako masa plastyczna, filmy lub inne produkty techniczne, wytworzone z nich lub ich produktów albo nawet z ich reakcji wtórnej czyli przemiany.

Wynalazek niniejszy ma za zadanie wytwarzanie nowych estrów, a w szczególności octanów celulozy, które posiadają znacznie większą lepkość, niż produkty, otrzymywane podług wyżej wspomnianych opisów patentowych lub innego znanego sposobu, i dają możliwość wytworzenia, czy to jako produkt pierwotnej estyfikacji, czy to jako produkt dalszych przemian,

mocniejszy i lepszy jedwab sztuczny lub inny produkt techniczny, który dotąd można było otrzymać z alifatycznych estrów celulozy.

Jak to jest wyjaśnione we wspomnianych opisach patentowych, octany celulozowe, które mogą być tym sposobem przygotowane, były już tak lepkie, że otrzymane roztwory acetylowe okazały się sztywne i rzeczywiście zgęszczenie roztworów acetylowych jest takie, że przy ich wyrobie w skali przemysłowej, są używane maszyny do rozgniatań lub mieszania masy i rozdzielania równomiernego składników w niej, przyczem powstaje wiele ciepła w masie od tarcia, obok ciepła powstałego skutkiem reakcji wewnętrznej, co wymaga szczególnej ostrożności i znacznego chłodzenia gdy są używane silnie zgęszczające czynniki takie, jak kwas siarkowy.

Dotychczas ilość kwasu octowego, używanego jako rozpuszczalnik, nie przekraczała 4 do 5-ciokrotnej ilości wagi wziętej celulozy. Ilość bezwodnika octowego, używanego zgodnie z powyższymi opisami patentowymi, waha się od $1\frac{1}{2}$ do $2\frac{1}{2}$ -krotnej ilości wagi celulozy (używa się najczęściej $2\frac{1}{2}$ -krotnej ilości wagi celulozy), gdy tymczasem według innych sposobów ilość bezwodnika octowego dochodzi do 4 lub 5-ciokrotnej ilości wagi celulozy albo (gdy bezwodnik octowy jest używany sam, bez kwasu octowego), około 6-ciokrotnej ilości wagi celulozy.

Do czasów obecnych ogólnie przypuszczano, że kwas octowy jest tylko rozpuszczalnikiem dla reakcji, że właśnie nadmiar bezwodnika ułatwia i przyspiesza acetylację i służy jako rozpuszczalnik dla reakcji.

Dzięki wynalazkowi niniejszemu zostało stwierdzone, że ilość kwasu octowego gra znaczną rolę w produkcji lepkich wytworów, które są przedmiotem wynalazku niniejszego, a również, że ilość bezwodnika octowego, użytego w nadmiarze ponad ilość

potrzebną do acetylacji, również odgrywa znaczną rolę. Stwierdzono, że skoro proporcjonalna ilość kwasu octowego, użytego do acetylacji, została zwiększona ponad ilości poprzednio używane, można otrzymać nowe octany celulozowe o znacznie wyższej lepkości, co się okazuje z faktu, że roztwory acetylowe, które mogą być tym sposobem otrzymane, pomimo zwiększenia ilości roztworu acetylowego przez kwas octowy, są właśnie tak lepkie, jak te, które powstały z daleko mniejszej ilości kwasu octowego, jako rozpuszczalnika. Skoro roztwory acetylowe, otrzymane tym sposobem, mogą być jeszcze w roztworach rozcieńczonych tak lepkie, jak te, które powstały z mniejszą ilością kwasu octowego, jako rozpuszczalnika, to dowodzi, że octany celulozowe, wytworzone tym sposobem, mają lepkość większą, niż te, które zostały otrzymane, zgodnie z wyżej wymienionymi opisami patentowymi, a ponieważ te ostatnie produkty posiadały lepkość największą ze wszystkich dotychczas znanych, z tego wynika, że produkty nowe, które można otrzymywać według wynalazku niniejszego, są najwięcej lepkie, jakie kiedykolwiek były wyprodukowane.

Zgodnie z wynalazkiem niniejszym, gdy stosuje się kwas octowy, ilość kwasu octowego, użytego w postaci rozpuszczalnika dla acetylacji lub estryfikacji celulozy, wzrosła ponad ilość poprzednią, stosowaną w przybliżeniu do 4 lub 5-ciokrotnej ilości wagi celulozy lub bliskiego produktu pochodnego celulozy, która ma ulec estryfikacji. Najlepiej, gdy ilość kwasu octowego wzrosła w przybliżeniu do 8—12-krotnej lub nawet więcej wagi celulozy lub produktu pochodnego. Im większą jest ilość użytego kwasu octowego, tem lepszą się otrzyma esteryfikację, tem więcej cząsteczka celulozy jest zabezpieczona od depolimeryzacji i tem więcej lepkie i czyste otrzymują się octany celulozy lub inne estry. Jest rzeczą szczególniejszej wagi używanie

zwiększonych, a najlepiej nawet znacznie zwiększonych ilości kwasu octowego w wypadkach acetylacji, gdy celuloza lub jej pochodna jest uprzednio poddana działaniu tylko samego kwasu octowego i następnie, po dodaniu kwasu siarkowego lub innego czynnika stężającego jest poddana acetylowaniu zapomocą bezwodnika octowego albo w wypadkach, gdy celuloza lub produkt pochodny jest poddany działaniu kwasu octowego w połączeniu z kwasem siarkowym lub innym silnie stężającym cd-czynnikiem i następnie poddany działaniu bezwodnika octowego, albo bezwodnika octowego i kwasu siarkowego, lub innego silnie stężającego czynnika dla osiągnięcia acetylacji, a to wobec tego, że w takich wypadkach powstawanie ciepła, które zachodzi przy reakcji acetylowania jest rzeczą tak zasadniczą, że w procesach dotychczas znanych, gdzie ilość kwasu octowego dochodzi do 4—5-ciokrotnej ilości wagi użytej celulozy, jest nader trudne do opanowania.

Bezwodnika, w szczególności bezwodnika octowego w wynalazku niniejszym używa się nieznaczna ilość, szczególnie, gdy używa się kwasu siarkowego lub podobnych jemu silnie stężających czynników. W tych wypadkach najlepiej użyć bezwodnika tylko w przybliżonej ilości, potrzebnej do acetylowania, t. j. acetylowej wartości estru, który ma być otrzymany, a mianowicie w ilości nie większej niż 3-krotna, a najlepiej tylko w przybliżeniu pomiędzy $1\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}$ -krotnej ilości wagi celulozy, by uniknąć działania destrukcyjnego, które pociąga za sobą nadmiar bezwodnika octowego na celulozę w obecności silnie stężających czynników takich, jak kwas siarkowy. Przy użyciu słabo stężających czynników w niewielkich ilościach lub przy użyciu małych ilości silnie stężających czynników, jak kwas siarkowy, można stosować większe ilości bezwodnika octowego, jakkolwiek bądź z mniejszym pożytkiem, niż jak to wyżej zaznaczono.

Jeżeli np. zamiast użycia kwasu octowego w ilości 4-rokrotnej wagi celulozy lub produktu pochodnego, użyje się zwiększoną ilość kwasu octowego np. w ilości 8-miokrotnej wagi celulozy, to przy nieznacznem powiększeniu ilości bezwodnika octowego, jak powyżej zaznaczono, okazuje się, że w jednakowych warunkach, jak było wyjaśnione w powyżej wskazanych patentach angielskich, w szczególności 14 101/1915; 6463/1915 lub 100 009, mogą być otrzymywane rozczyzny, które są właśnie tak lepkie, pomimo powiększonej objętości, jak rozczyzny otrzymywane ze znacznie mniejszą ilością kwasu octowego, np. tylko z ilością 4-krotną wagi celulozy. Stosowanie 8 części kwasu octowego na jedną część celulozy lub produktu pochodnego jest podane tylko dla przykładu i ilość kwasu octowego może być powiększona do większej, niż 8-miokrotna ilość wagi celulozy lub produktu pochodnego, na przykład od 10 do 12-krotnej i większej ilości, albo mniejszej, niż 8-miokrotna waga w stosunku do ilości celulozy, jaka ma być użyta.

Roztwór w kwasie octowym posiada tę korzystną stronę, że regulacja ciepła, powstającego przy reakcji, bardzo znacznego, gdy stosowany jest kwas siarkowy lub silnie stężające czynniki, może być znacznie łatwiej opanowana. Dla innych stężających czynników słabszych, niż kwas siarkowy, a w szczególności, gdy do acetylowania są użyte czynniki stężające, wymagające dla reakcji wyższej temperatury, muszą być zachowane odpowiednie warunki.

Hydracja celulozy, przed tem nim nastąpi acetylacja jest również lepiej opanowana w rozcieńczeniu większem, bez istotnego oddziaływania na celulozę, i to może również być jednym z powodów powiększenia lepkości i ulepszenia własności produktu.

Prawdopodobnie również może być lepiej wykorzystana i użyta część normalnej

wilgoci celulozy, zanim wilgoć ta zostanie usunięta skutkiem działania na nią bezwodnika, niż w wypadku użycia mniejszej ilości rozpuszczalnika, jak poprzednio.

Gdy do acetylowania użyte są: kwas siarkowy lub silnie stężające czynniki, mogą być stosowane sposoby, podane w angielskich patentach 14 101/1915 lub 6463/1915, dotyczące się rozpoczynania procesu przy niskich temperaturach lub chłodzenia mieszaniny, by obniżyć temperaturę przed wprowadzeniem do niej celulozy i następnie stopniowo dać temperaturze się podnieść. Hydracja celulozy przed acetylowaniem jest jeszcze więcej dokładna w rozcieńczeniu większym, jak to przedtem było wyjaśnione, i może być łatwiej dokonana, a acetylacja może być osiągnięta znacznie szybciej. Zwiększone rozcieńczenie pozwala również na zastosowanie wyższej temperatury (jakkolwiek z mniejszą korzyścią) przy rozpoczynaniu procesu; np. nie trzeba tak znacznego ochładzania czyli można nawet prowadzić proces przy zwykłej temperaturze, stosując chłodzenie wzdłuż, albo zależnie od ilości rozczynu nawet bez chłodzenia, gdyż niewielkie podniesienie się temperatury, które wtedy może nastąpić, nie ma tak bardzo szkodliwego skutku.

Czynniki słabiej stężające mogą być stosowane przy wyższych temperaturach, niż kwas siarkowy lub inne silnie stężające czynniki, a ciepło może być stosowane nawet tak, jak to jest wskazane w wyżej wymienionych patentach angielskich.

Co się tyczy rozpuszczalności nowych octanów celulozy, które mogą być otrzymane na zasadzie wynalazku niniejszego, to nie należy ograniczać się do poszczególnych rozpuszczalności w danych rozpuszczalnikach, ponieważ te mogą zmieniać się wraz z ilością użytego czynnika zgęszczającego, temperaturą lub innemi warunkami.

Gdy są stosowane względnie wielkie

ilości silnie zgęszczających czynników, jak kwas siarkowy, powyżej 10% i w szczególności około 15—20%, to mogą być otrzymane produkty acetylowe (zgodnie z warunkami wspomnianych wyżej patentów angielskich, np. 14 101/1915, lecz ze zwiększoną ilością kwasu octowego), wprost rozpuszczalne w acetonie lub rozcieńczające aceton bez żadnego dalszego, czyli wtórnego traktowania, które mogą być wprost używane do celów technicznych, jak np. do wyrobu sztucznego jedwabiu i tym podobnych materiałów.

Rozumie się samo przez się, że kwas octowy, jako rozpuszczalnik przy acetylacji może być całkowicie lub częściowo zastąpiony przez inne odpowiednie kwasy lub rozpuszczalniki, albo że kwas octowy lub inne kwasy czyli rozpuszczalniki, mogą być częściowo zastąpione przez ciecze takie, jak chloroform lub czterochlorek węgla lub nawet przez rozcieńczacze takie, jak czterochlorek węgla, tróchloroetylen, benzol i t. d. tak długo, póki z temi rozpuszczalnikami, rozcieńczaczami lub ich mieszaninami, można otrzymać acetylowany roztwór; lecz stosowanie innych rozpuszczalników nie jest tak korzystne, jak stosowanie samego tylko kwasu octowego, jako rozpuszczalnika. Rozumie się, że takie rozpuszczalniki lub ich mieszaniny, jak wyżej przytoczone, mają być używane w takich ilościach, by zwiększyć w mniejszym lub większym stopniu rozcieńczenie masy estyfikowanej w porównaniu z ilością kwasu octowego dotychczas zwykle używanego.

Zamiast kwasu siarkowego, jako czynnika stężającego, może być użyty jakiś inny odpowiedni czynnik stężający np. dwusiarczany zawierające małe ilości kwasu siarkowego, jak to jest wyszczególnione w angielskim patencie Nr 100 009, albo same dwusiarczany w stanie zimnym, albo siarczany, jak siarczan anilinowy, lub (z podgrzewaniem) siarczan amonowy, lub dwu-

siarczan amonowy, albo jakieś inne odpowiednie znane czynniki stężające mogą być użyte przy jednakowych warunkach reakcji, w szczególności odnośnie temperatury.

Bezwodnik octowy może być zastąpiony przez inne bezwodniki kwasów tłuszczowych dla otrzymania odpowiednich estrów celulozy.

Acetylacja może być uskuteczniiona, czy to przez dodawanie celulozy do mieszaniny kwasu octowego, bezwodnika octowego i kwasu siarkowego lub innego odpowiedniego czynnika stężającego, lub przez dodanie celulozy naprzód do kwasu octowego, zawierającego kwas siarkowy lub czynnik stężający, i następnie przez dodanie bezwodnika octowego odrazu lub stopniowo; albo celuloza może być naprzód poddana działaniu kwasu octowego, a następnie bezwodnika octowego i wtedy ma być dodany kwas siarkowy lub czynnik stężający, najlepiej rozcieńczony w kwasie octowym lub bezwodniku octowym; albo czynnik stężający, najlepiej rozcieńczony w kwasie octowym lub bezwodniku octowym może być dodany do mieszaniny z kwasu octowego bezwodnika octowego i celulozy lub produktu pochodnego.

Jak to poprzednio było wskazane, kwas octowy może być częściowo lub w całości zastąpiony, jakkolwiek bądź z mniejszym pożytkiem przez inne rozpuszczalniki albo mieszaninę ich, byleby roztwór acetylowy otrzymywany był przy ich użyciu.

Reakcja acetylowa z kwasem siarkowym lub silnie stężającymi czynnikami może również być uskuteczniiona bez ochładzania do niskich temperatur, jak to było wskazane w przykładach poprzednich, w patentach angielskich, Nr 14 101/1915 i 6463/1915 stosując tylko zimną wodę.

Następnie dotychczas przypuszczano, że nie tylko bezwodnik octowy wywiera dobry skutek na reakcję acetylowania, gdy jest on w nadmiarze użyty w każdych warunkach, lecz również, że może on być użyty

w takich ilościach, że nadmiar służy, jako rozpuszczalnik, bez użycia kwasu octowego lub innego rozpuszczalnika do tego celu i to bez uszczerbku dla jakości acetylowanych otrzymywanych produktów. Staranne badanie wykazało, że tak nie jest, gdyż przy użyciu kwasu siarkowego lub innych stężających czynników w ilościach, które dotychczas były używane do acetylowania, ilość bezwodnika octowego może odegrać bardzo ważną rolę w wyrobie wysoce lepkich octanów celulozy, otrzymywanych zgodnie z wynalazkiem niniejszym. Jeżeli np. stosując 15% kwasu siarkowego, obliczonego na wagę celulozy, użyje się samego tylko bezwodnika octowego, t. j. obydwaj jako czynniki acetylacyjne i rozpuszczające na całą masę dotychczas stosowanej mieszaniny bezwodnika octowego i kwasu octowego, a więc np. jeżeli użyje się bezwodnika octowego w ilości, np. 6-ciokrotnej wagi celulozy—to zostało stwierdzone, że ostateczny produkt acetylacji jest znacznie mniej lepki, niż w tym wypadku, gdy stosowany jest względnie mały nadmiar bezwodnika octowego razem z kwasem octowym, jako rozpuszczalnikiem i że produkt acetylacji w stopniu równomiernym staje się potem bardziej płynnym, gdy względnie mała ilość bezwodnika octowego jest użyta razem z kwasem octowym, które stanowią samą masę główną cieczy np. jeżeli bezwodnik octowy i kwas octowy są użyte w stosunkach takich, jakie są wskazane we wspomnianych wyżej opisach patentowych, np. 200—250 części bezwodnika octowego i około 400 części kwasu octowego, wtedy acetylacja z taką ilością kwasu siarkowego, jak to wyżej przytoczone, daje różny produkt, który zgodnie ze wskazówkami wspomnianych patentów angielskich Nr 14 101/1915 lub 6463/1915 jest bardzo lepki i sztywny, albo prawie sztywny.

Jeżeli acetylacja jest przeprowadzona z większymi ilościami samego tylko bezwodnika octowego, z użyciem takich ilości

kwasu siarkowego, jak to powyżej wskazano, wtedy można zauważyć wyraźną różnicę, porównyując ten wynik z wynikami, otrzymywanymi przy stosowaniu zwiększonych ilości kwasu octowego, jako rozpuszczalnika razem ze stosunkowo małymi ilościami bezwodnika octowego. Naprzykład, jeżeli zamiast kwasu octowego w ilości 8-miokrotnej wagi celulozy i bezwodnika octowego w ilości $2\frac{1}{2}$ -krotnej wagi celulozy, co stanowi razem $10\frac{1}{2}$ -krotną ilość cieczy w stosunku do wagi celulozy, do reakcji użyje się całkowitą ilość samego tylko bezwodnika octowego, to otrzymany roztwór acetylowy, jest względnie bardzo płynny. Różnica ta mniej wyraźnie się zaznacza, jeżeli ilość silnie stężającego czynnika takiego, jak kwas siarkowy, jest zmniejszona do 10%, 5% lub 2%. To wykazuje jaką ważną rolę odgrywają stosunki ilościowe odczynników, kwasu octowego i bezwodnika octowego i że nie tylko właściwości, ale i ilości użyte wywierają wybitny wpływ na ostateczną jakość otrzymywanego produktu, w szczególności ze względu na lepkość, która jest główną cechą. Gdy bezwodnik octowy jest użyty w nadmiarze, ponad ilość konieczną dla rzeczywistej acetylacji, działa on bardzo szybko w sposób destrukcyjny, depolimeryzując celulozę.

Wynika więc, że użycie bezwodnika octowego w wielkim nadmiarze np. w ilościach 4-ro, 5-cio lub 6-cio-krotnych wagi celulozy, w połączeniu z kwasem octowym w ilości blisko 4-rokrotnej wagi celulozy, ma bardzo wielki wpływ na wynik, a nawet większy, niż gdy bezwodnik octowy jest sam tylko użyty, w wielkim nadmiarze, i że on nie może być tak użyty w celu otrzymania produktów acetylacji o wielkiej lepkości, chyba że ilość silnie stężającego czynnika, jak kwas siarkowy jest bardzo zmniejszona, jak to przedtem było wyjaśnione, albo że byłyby użyte słabiej stężające czynniki, w których kwas siarkowy

jest w zupełności zubożony, jak w siarczanie amonowym, w którym to wypadku stosowana jest wyższa temperatura do acetylacji, a ilości czynnika stężającego są istotnie zmniejszone; lecz nawet w tym wypadku użycie bezwodnika octowego w wielkim nadmiarze wywiera zły wpływ na jakość produktu. Najlepsze wyniki prawdopodobnie można otrzymać wtedy, gdy ilość bezwodnika octowego jest taka, jaka jest konieczna do acetylacji lub też w niewielkim nadmiarze np. między 1,5 do 3-krotną ilością na wagę celulozy, a najlepiej między 1,8 i $2\frac{1}{2}$ -krotną ilością na wagę celulozy, przyczem ilość dokładna każdym razem określa się przez reakcję, wobec tego że różnica wilgotności w celulozie tudzież zawartość procentowa bezwodnika octowego i stężenie kwasu octowego są określone najlepiej przez reakcję acetylacji.

Jak to poprzednio wspomniano, produkty otrzymane w roztworze z kwasem octowym, wynoszącym 4—5-cio-krotną ilość wagi celulozy, w miarę tego, jak powiększa się roztwór, pod względem mocy są najlepszymi, jakie się otrzymują, produktami, np. w postaci jedwabiu sztucznego.

Rozumie się samo przez się, że może być użyty inny czynnik stężający, niż kwas siarkowy, w tym zaś wypadku należy odpowiednio dostosować warunki reakcji, w szczególności odnośnie temperatury, ale kwas siarkowy jest najlepszym czynnikiem i daje najlepsze wyniki.

Dalej w powyższych angielskich patentach 20 977/1911, 14 101/1915 i 6463/1915, są wskazane pewne szczegóły dotyczące się ilości kwasu siarkowego, który powinien być użyty. Ilość kwasu siarkowego odgrywała rolę o tyle, że podczas gdy z jednej strony reakcja może być przyspieszona zgodnie z ilością użytego kwasu siarkowego i że zwiększeniem lub zmniejszeniem ilości użytego kwasu siarkowego, rozpuszczalne własności otrzymanych produktów acetyla-

cji zmieniają się, z drugiej zaś strony temperatura reakcji musi być regulowana znacznie dokładniej w stosunku do powiększonej ilości użytego kwasu siarkowego.

W sposobie według wynalazku niniejszego, który, jak to wyżej wyjaśnionem zostało, daje możliwość otrzymywania nowych produktów o znacznie wyższej lepkości, niż otrzymywane dotychczas; stosowanie kwasu siarkowego jest dogodniejsze, wobec tego że reakcja może być opanowana znacznie łatwiej, a przeto większe ilości kwasu siarkowego mogą być użyte z większą łatwością np. ponad 20%—25% wagi celulozy, jakkolwiek bądź nie jest rzeczą korzystną używanie większych ilości ponad 25%. Z drugiej strony ilości czynnika stężającego, jak kwas siarkowy mogą być zmniejszone do małych ilości, np. 10%, 5%, 2% lub innej.

Jak zaznaczono wyżej, zmieniając ilość czynnika stężającego, jak kwas siarkowy, można otrzymać produkty o różnych właściwościach rozpuszczalnych, zarówno co do rozpuszczalników lub ich mieszanin, w których się one rozpuszczają lub nie rozpuszczają, jak i co do siły albo stopnia, w którym one rozpuszczają się w danym rozpuszczalniku lub mieszaninie rozpuszczalników; inaczej mówiąc mogą być otrzymane produkty estryfikacji o wyjątkowo wielkiej lepkości, rozpuszczalne w różnych rozpuszczalnikach zależnie od ilości użytego czynnika stężającego lub innych warunków.

Rozszerzając dalej ten wynalazek, można działać na celulozę lub produkt pochodny przede wszystkim samym tylko kwasem octowym, czy to ogrzewając je, czy w zwykłej temperaturze lub ochładzając; następnie należy dodać kwasu siarkowego lub innego silnie stężającego czynnika, najlepiej rozpuszczonego w kwasie octowym, przy zwykłej temperaturze albo stosując ochładzanie lub oziębianie, i wtedy

wprowadzić bezwodnik octowy dla uskutecznienia estryfikacji; albo też celuloza lub produkt pochodny może być naprzód traktowany samym tylko kwasem octowym, czy to z podgrzewaniem, czy w zwykłej temperaturze albo stosując ochładzanie, a wtedy dodaje się bezwodnika octowego, przyczem kwas siarkowy lub inny silnie stężający czynnik dodaje się później, najlepiej do ostudzonej masy; albo celuloza lub produkt pochodny, może być traktowana mieszaniną kwasu azotowego i kwasu siarkowego lub innym silnie stężającym czynnikiem, najlepiej gdy są one ochładzane lub oziębiane, a estryfikacja może być wtedy uskuteczniiona zapomocą bezwodnika octowego. Stosując inną odmianę sposobu, celuloza lub produkt pochodny mogą być wprowadzone do mieszaniny kwasu octowego, bezwodnika octowego i kwasu siarkowego lub czynnika stężającego; albo kwas siarkowy lub inny czynnik stężający, najlepiej rozcieńczony w kwasie octowym lub w bezwodniku octowym, może być dodany do mieszaniny kwasu octowego, bezwodnika octowego i celulozy. Przy użyciu kwasu siarkowego lub innych silnie stężających czynników, należy ochładzać je do niskich temperatur, np. poniżej 5°C i najlepiej do 0°C, lub niżej, na początku estryfikacji, lub wtedy gdy celulozę albo produkt pochodny miesza się z czynnikiem estryfikacyjnym i kwasem siarkowym lub silnie stężającym czynnikiem, przyczem najlepiej jest tutaj stosować uprzednie oziębianie.

Reakcja zgodnie z wynalazkiem niniejszym, może również być wykonywana z przerwą, a w tym wypadku najlepiej gdy celuloza jest przede wszystkim traktowana mieszaniną o zwiększającej się zawartości kwasu octowego lub odpowiedniego rozpuszczalnika, albo mieszaniną, zawierającą kwas siarkowy lub inny czynnik stężający, a następnie jest wprowadzona do miesza-

niny, składającej się z koniecznej ilości bezwodnika octowego lub innego bezwodnika i danego nierozpuszczającego rozcieńczacza, jak benzol lub czterochlorek węgla albo jakiś inny odpowiedni rozcieńczacz, użyty w dostatecznej ilości dla zapobieżenia rozpuszczaniu celulozy.

Zgodnie z wynalazkiem niniejszym, można używać do estryfikacji, czy to w roztworze, czy w mieszaninie z rozcieńczaczem, celulozę lub produkty pochodne, poddane poniżej opisanemu uprzedniemu traktowaniu, w celu uczynienia ich więcej reaktywnymi, zachowując istotnie moc materiału celulozowego.

Stosując specjalne uprzednie traktowanie, celuloza lub produkt pochodny celulozy może być podgrzany lub gotowany ze stężonym lub rozcieńczonym kwasem octowym lub innymi kwasami organicznymi, najlepiej z dodaniem małych ilości octanu sodowego lub innych odpowiednich zobojętniających czynników, zdolnych do zobojętnienia nawet minimalnych ilości kwasów mineralnych, które mogą być obecne i które mogą wywrzeć wpływ niszczący na cząsteczki celulozy przy traktowaniu gorącym kwasem organicznym. Naprzykład, materiał celulozowy może być ogrzewany z kwasem octowym lodowatym, lub z rozcieńczonym kwasem octowym, najlepiej w obecności małej ilości octanu sodowego lub innego odpowiedniego czynnika zobojętniającego, przy temperaturach i dla czasokresów, które mogą zmieniać się w zależności od stopnia stężenia użytego kwasu, przyczem ilość czasu potrzebna do reakcji zwiększa się, w miarę zmniejszania stężenia kwasu i zmniejszania się temperatury. Naprzykład z kwasem octowym lodowatym, w temperaturze prawie 100°C, czyli w temperaturze wrzenia kwasu, czas trwania reakcji stanowi 1 do 6 godz, lub odpowiednio dłużej przy temperaturach pomiędzy 80° do 100°C. Podobnie z kwasem więcej rozcieńczonym np. kwasem octo-

wym o prawie 80%—50% mocy lub słabszym, proces ten trwa odpowiednio dłużej dla danej temperatury, zgodnie z większym rozcieńczeniem kwasu. Zamiast kwasu octowego mogą być użyte inne odpowiednie kwasy organiczne, takie jak np. kwas propionowy, masłowy lub mrówkowy, przyczem temperatura i czas trwania reakcji również zmieniają się wraz ze stężeniem użytego kwasu. Stosowanie kwasu mrówkowego, jakkolwiek może być użyty kwas stężony, jest mniej korzystne; lepiej jest używać kwasu więcej rozcieńczonego np. 50% kwasu mrówkowego, ponieważ powoduje on równie szybkie traktowanie wstępne, jak i więcej stężony kwas octowy.

Traktowanie wstępne kwasem octowym lub innymi kwasami organicznymi może być wykonane również na zimno, lecz ponieważ znacznie przeciąga się czas trwania reakcji, nie jest to korzystne.

W dowolnym sposobie traktowania wstępnego, podanego powyżej, kwas octowy lub inny kwas organiczny, użyty dla wstępnego traktowania, może być użyty w mieszaninie z rozpuszczalnikami, nie biorącymi udziału w reakcji z celulozą, lub związkiem takim, jak tolnol, lecz z mniejszym pożytkiem.

Materiał poddany wstępnemu traktowaniu może być wprost poddany reakcji estryfikacyjnej, lecz najlepiej, gdy jest wymyty i wysuszony przedtem, nim zostaje estryfikowany.

Gdy celuloza lub produkty pochodne po uprzednim wstępnym traktowaniu, jak to jest podane wyżej, użyte są do estryfikacji, reakcja ta idzie znacznie szybciej, tak że jest nawet możliwe prowadzić i zakończyć acetylację w temperaturze 0°C lub niżej, co umożliwiałoby również stosowanie wyższych temperatur przez użycie większych ilości kwasu octowego lub rozcieńczacza zgodnie z wynalazkiem niniejszym.

Przykład I. 100 części wagowych celulozy, naprzykład bawełny, wprowadza się

do mieszaniny 800 cz. wag. lodowatego kwasu octowego, 15%—20% kwasu siarkowego w stosunku do wagi celulozy i około 200 do 250 cz. wag. bezwodnika octowego, przyczem mieszanina ta uprzednio jest chłodzona do 0°C; temperatura może stopniowo podnosić się, przyczem chłodzenie trwać winno do zupełnego rozpuszczenia. Reakcja uskutecznia się całkowicie w ciągu 2 do 6 godz. Temperatura pod koniec reakcji może podnieść się do 25° lub 30°C, lub nawet nieco wyżej, dla zakończenia reakcji. Otrzymany octan celulozy posiada wyższą lepkość, niż dotychczas znane, jak to stwierdza fakt, że otrzymany roztwór acetylowy pomimo 70% większego rozcieńczenia jest tak lepki, jak najlepszy roztwór acetylowy, otrzymywany uprzednio, np., jak roztwory otrzymywane zgodnie z wyżej wspomnianymi opisami patentowymi. Produkt może być wydzielony i używany, jako taki, lub może być poddany wtórnemu lub dalszemu traktowaniu, czy to w roztworze acetylowym, czy też po oddzieleniu od niego. Oddzielenie produktu od roztworu acetylowego może być uskutecznione przez wlanie go do wody po rozcieńczeniu go wodą lub związkami takimi, jak czterochlorek węgla i t. d.

Przykład II. 100 części wagowych celulozy np. bawełny, poddaje się działaniu 900 do 1000 cz. wag. lodowatego kwasu octowego i 10 do 15 cz. wag. kwasu siarkowego w ciągu 1 do 2 godz. Do mieszaniny ochłodzonej w przybliżeniu od 0° do 10°C lub jeszcze niżej, wlewa się 200 części bezwodnika octowego, przyczem masa jest ciągle mieszana czyli przerabiana przy ciągłym ochładzaniu, aż do zupełnego rozpuszczenia tak, że temperatura może tylko stopniowo podnieść się do 10°—15°C; można również pozwolić temperaturze podnieść się do 20°—25°C, dla dokończenia reakcji, albo nawet do 30°C. Reakcja acetylowania trwa od 1 do 3 godz.

Zamiast stosowania mieszaniny kwasu

siarkowego i kwasu octowego do wstępnego traktowania celulozy, kwas siarkowy może być stosowany po traktowaniu kwasem octowym przy chłodzeniu mieszaniny reakcyjnej.

Przykład III. Do 100 części wagowych celulozy, dodaje się do mieszaniny, na przykład 800 części kwasu octowego lub więcej i 15% do 20% kwasu siarkowego w stosunku do wagi celulozy. Gdy mieszanina reakcyjna, ochłodzona w przybliżeniu do 1°C, rozpuszcza się, dodaje się mieszaninę składającą się z 1500 cz. wag. benzolu i 200 do 300 cz. wag. bezwodnika octowego, obliczonego w stosunku do wagi celulozy, przyczem mieszanina ta również jest ochłodzona do 1°C. Temperatura podnosi się stopniowo od 15° do 20°C, lub nawet 25°—30°C, albo nieco więcej. Reakcja jest zakończona w ciągu 3 do 6 godz.

Zamiast stosowania się do warunków temperatury, wskazanych w przykładach powyższych, można również, jak to przedtem było wspomniane, reakcję rozpoczynać przy wyższych temperaturach, np. 5°, 10° lub 15°C, bez uprzedniego ochładzania, albo można tylko, jakkolwiek z mniejszym pożytkiem, stosować ochładzanie wodą lub podobne umiarkowane chłodzenie podczas całkowitego trwania reakcji lub podczas trwania jej pierwszej części, przytem należy pamiętać, że lepiej jest utrzymywać niską temperaturę, w szczególności podczas przebiegu pierwszej części reakcji.

Zamiast 15% do 20% kwasu siarkowego, obliczonego na wagę celulozy, może być użyta mniejsza ilość 10%, 5%, 2% lub mniej, albo większa jak 25%, lub więcej i tym sposobem również rozpuszczalności mogą być zmieniane zarówno przez zmianę czasu trwania acetylacji. Reakcja ma przebieg powolniejszy w miarę tego, jak ilość czynnika stężającego zmniejsza się i w tym wypadku można użyć więcej bezwodnika octowego.

Również zamiast kwasu siarkowego mo-

gą być użyte inne czynniki stężające, słabsze niż kwas siarkowy, jak to wyżej było wspomniane, przyczem warunki, a w szczególności odnośnie temperatury, dostosowywa się odpowiednio do użytych czynników.

Pierwotne octany lub estry celulozy, otrzymane zgodnie z wynalazkiem niniejszym, mogą albo być wprost użyte do dowolnego technicznego celu, jako to: do wyrobu sztucznego jedwabiu, masy celuloidowej, filmów, pokostów (werniksów) i t. d. w szczególności, gdy są one wprost rozpuszczalne w acetonie lub rozcieńczonym acetonie, albo mogą być one naprzód podane dalszemu, czyli wtórnemu traktowaniu lub reakcji, czy to w pierwotnym roztworze estryfikacyjnym, czy to po oddzieleniu od niego, bądź jako roztwór lub jako zawiesina.

Co się tyczy procesów dalszego traktowania lub reakcji, to tytułem przykładu można wskazać na procesy opisane w angielskich patentach Nr 20 977/1911 albo Nr 20 852/1912 lub w amerykańskim patencie Nr 1 217 722, z których zwłaszcza dwa ostatnie opisują szczegółowo procesy dalszego traktowania w celu przemiany produktów pierwotnej acetylacji lub estryfikacji na produkty, posiadające inne rozpuszczalności, stosownie do życzenia. W tych wskazanych wyżej patentach wyjaśniono w jaki sposób pierwotne produkty estryfikacji lub roztwory, pochodzące z estryfikacji lub też w inny sposób otrzymane, jako płyny lub zawiesiny, mogą być przekształcone przez bezpośrednie użycie roztworów acetylowych lub innych roztworów produktów pierwotnej estryfikacji z dodaniem lub bez dodania wody, czy też innych podobnie działających czynników, mających własność rozkładania bezwodnika octowego, i które winny być same podatne do estryfikacji bez wytwarzania wody w jakikolwiek bądź sposób, nawet pośrednio, jak np. kwas mlekowy (brak wody, w traktowaniu albo ilość wody uży-

tych czynników, podobnie działających, regulujących fazy rozpuszczalności, które się odbywały).

W patentach tych opisano również, w jaki sposób roztwory estryfikacji mogą być traktowane przez zobojętnienie częściowe lub całkowite skutkiem działania czynnika stężającego, i mogą być poddane w tem stadjum wtórnemu traktowaniu, czy to przy temperaturze zwykłej, czy przy ogrzaniu do wyższej temperatury dla przyspieszenia reakcji, to znaczy mając rzeczywiście tylko wolne kwasy organiczne, jak to np. jest wyjaśnione w amerykańskim patencie Nr 1 217 722, str. 4, wiersz 119, 120—129.

Dalej wyjaśniono we wskazanych patentach, że im słabszy jest czynnik stężający, tem więcej można użyć wody lub podobnie działających czynników w reakcji wtórnej dla osiągnięcia danych faz rozpuszczalności, nie wyłączając zresztą użycia mniejszej ilości wody lub podobnie działających czynników albo też bez użycia wody lub podobnie działających czynników dla przejścia przez znacznie większą ilość faz rozpuszczalności, wolnej, a przeto wyraźniej, podczas gdy czynniki stężające są bardziej stężone i ilość wody, lub podobnie działających czynników musi być zmniejszona, w celu otrzymania pewnych rozcieńczeń, stosownie do roztworu danej acetylacji lub estryfikacji, chyba, że pewne lub dane fazy rozpuszczalności mają być pominięte lub wogóle wcale nie następować.

Dla przykładu dalsze traktowanie w celu zmiany rozpuszczalności produktów pierwotnej estryfikacji, może być uskutecznione przez poddawanie pierwotnych produktów dalszemu traktowaniu bez oddzielania od roztworów estryfikowanych albo oddzielając produkty i poddając je wtórnemu traktowaniu, czy to w stanie ponownego roztworu, czy zawiesiny; przytem należy pamiętać, że w przeprowadzaniu

reakcji wtórnej, wszelki nadmiar bezwodnika ma być przede wszystkim rozłożony zapomocą wody lub innych czynników rozkładających bezwodnik, które najlepiej gdy same byłyby zdolne do estryfikacji bez wytwarzania wody, np. kwas mlekowy—i że reakcja wtórna może odbywać się w nieobecności lub w obecności wody lub podobnie działających czynników, tudzież, że zgodnie z ilością wody lub innych podobnie działających czynników, użytych albo obecnych w reakcji wtórnej, i zgodnie z czasem reakcji i zaobserwowaną temperaturą mogą być osiągnięte różne fazy rozpuszczalności i znów zniknąć, stosownie do tego, o ile reakcja jest przedłużona, przytem jest zrozumiałe, że im mniejsza jest ilość użytej wody lub podobnie działającego czynnika, tem większy będzie szereg tych faz.

Dalsze traktowanie czyli reakcja najlepiej może odbywać się prawie przy zwykłej temperaturze, albo, jak to jest podane we wspomnianych opisach patentowych, w celu przyspieszenia reakcji, można stosować ciepło, a nawet w pewnych wypadkach ogrzewać powyżej 50°C, albo nawet do 80°—100°C (po zubożeniu czynnika stężającego, który może być obecny, najlepiej w postaci obojętnego siarczanu lub innej obojętnej soli).

Różne rodzaje rozpuszczalności, powstałe podczas reakcji wtórnej lub przy traktowaniu produktów, wchodzących w zakres niniejszego wynalazku, niekoniecznie odpowiadają tym, jakie mają miejsce przy produktach, otrzymywanych zgodnie ze wskazaniami wyżej patentami angielskimi NrNr 20 977/1911, 14 101/1915, 6463/1915 i 100 009, wobec tego, że otrzymane pierwotne produkty acetylacji lub estryfikacji, zapomocą nowego sposobu według wynalazku niniejszego mogą mieć inne rozpuszczalności, niż wyprodukowane zgodnie ze wspomnianymi wyżej patentami, dzięki większemu zakresowi i zastosowaniu, które jest możliwe przez większe rozcieńcze-

nie roztworów estryfikacyjnych, w których otrzymują się nowe nadzwyczaj lepkie produkty estryfikacyjne wynalazku niniejszego.

Wszelkie inne procesy reakcji wtórnej lub dalsze traktowanie mogą być zastosowane do pierwotnych produktów estryfikacyjnych, otrzymanych zgodnie z wynalazkiem niniejszym.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania estrów celulozy, a w szczególności octanów celulozy, odznaczających się wielką lepkością, znamienny tem, że estryfikacja przebiega w obecności większej ilości kwasu octowego, ponad ilość 4—5-ciokrotną wagi użytej celulozy lub produktu pochodnego i najlepiej w ilości w przybliżeniu 8 do 12 lub więcej-krotnej wagi celulozy albo produktu pochodnego.

2. Sposób wytwarzania octanów celulozy, odznaczających się wielką lepkością, według zastrz. 1, znamienny tem, że przy użyciu bezwodnika octowego, jako czynnika estryfikacyjnego i kwasu siarkowego, jako czynnika stężającego, bezwodnik octowy użyty jest w niewielkim nadmiarze ponad ilość konieczną dla osiągnięcia pożądaney acetylacji, i jest w ilości nie większej, niż trzykrotnej, a najlepiej pomiędzy 1,8 do 2½-krotnej wagi celulozy lub produktu pochodnego, a to w celu uniknięcia niszczącego działania, które może być wywierane na produkty te przez nadmiar bezwodnika octowego w obecności kwasu siarkowego.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że ilość kwasu siarkowego waha się od 2% lub mniej do 25% lub więcej w zależności od wagi celulozy lub produktu pochodnego.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tem, że własności rozpuszczalne produktu estryfikacji, mogą się zmieniać

zgodnie z ilościami użytego kwasu siarkowego lub innego silnie stężącego czynnika, obecnego przy estryfikacji.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamien-ny tem, że zastosowane temperatury przy estryfikacji mogą być wyższe lub niższe w zależności od rozcieńczenia przez zwiększoną ilość użytego kwasu octowego.

6. Sposób według zastrz. 1—5, w którym użyty jest kwas siarkowy lub inne silnie stężące czynniki, znamien-ny tem, że zastosowane jest uprzednie ochładzanie do niskich temperatur, np. poniżej 5°C i w szczególności 0°C , lub niżej i że estryfikację prowadzi się z ochładzaniem tak, że temperatura słabo podnosi się naprzykład nie wyżej ponad $30 - 35^{\circ}\text{C}$ korzystniej jednak gdy nie wyżej ponad $20^{\circ} - 25^{\circ}\text{C}$, zaś mniej korzystnie przy zastosowaniu słabszego chłodzenia, naprzykład poczynając od $5 - 15^{\circ}\text{C}$, albo też tylko przy stosowaniu chłodzenia wodą, w szczególności gdy są użyte wielkie ilości kwasu octowego, przyczem temperatura reguluje się przez chłodzenie podczas estryfikacji.

7. Sposób według zastrz. 1—6, znamien-ny tem, że celuloza lub jej pochodne produkty są poddawane uprzedniej przeróbce w celu powiększenia ich zdolności reakcyjnej, co istotnie zabezpiecza moc materiału celulozowego.

8. Sposób według zastrz. 1—6, znamien-ny tem, że celuloza lub jej pochodne produkty są poddawane uprzedniej obróbce, polegającej na traktowaniu celulozy lub produktu pochodnego kwasami organicznymi (z dodaniem lub bez dodania małej ilości octanu sodowego lub innych odpowiednich zubożających czynników) — najkorzystniej w temperaturze podwyższonej np. $80^{\circ} - 100^{\circ}\text{C}$ — w stanie stężonym lub rozcieńczonym takim jak lodowaty kwas octowy, zmieszany lub nie z wodą lub innymi rozpuszczalnikami, przytem szybkość reakcji jest większa zgodnie z wysokością temperatury i koncentracją kwasu.

9. Odmiana sposobu według zastrz. 1—8, znamien-ny tem, że stosując do estryfikacji kwas siarkowy, jako czynnik stężący, oraz uprzednio traktowaną celulozę lub jej produkty pochodne, można skutecznie i zakończyć acetylację nawet w temperaturze powyżej lub poniżej 0°C .

10. Odmiana sposobu według zastrz. 1—8, znamien-ny tem, że ponieważ użyte są mniejsze ilości kwasu siarkowego dla estryfikacji, ilość wziętego bezwodnika octowego może być powiększona, lub nawet mogą być użyte (bez kwasu octowego) obydwie, jako czynnik estryfikacyjny i rozpuszczalnik.

11. Odmiana sposobu według zastrz. 1—8, znamien-ny tem, że użyte są słabsze od kwasu siarkowego czynniki stężące, które mogą nawet wymagać ciepła dla uskutecznienia estryfikacji, przyczem użyta ilość bezwodnika octowego i temperatura reakcji są dostosowane do mocy i ilości czynników stężących.

12. Odmiana sposobu według zastrz. od 1—11, znamien-ny tem, że są użyte całkowicie lub częściowo zamiast zwiększonej ilości kwasu octowego, jako rozpuszczalnika, inne odpowiednie kwasy, rozpuszczalniki lub rozcieńczacze, takie jak chloroform, czterochlorek etanu, trójchlorek węgla, benzol i t. d. byle tylko z użytymi rozpuszczalnikami, rozcieńczaczami lub mieszaninami otrzymywany octan celulozy przechodził do roztworu.

13. Odmiana sposobu według zastrz. 1—12, znamien-ny tem, że estryfikacja uskutecznia się w postaci zawiesiny przez użycie łącznie ze zwiększoną ilością kwasu octowego lub równoważnego rozpuszczalnika albo mieszaniny, dostatecznej ilości rozcieńczacza lub ośrodka, która zapobiega rozpuszczeniu się utworzonego octanu celulozy, przyczem celuloza lub produkt pochodny najlepiej gdy są naprzód potraktowane kwasem octowym (albo równoważnikiem) i kwasem siarkowym, i następnie do-

daje się bezwodnika octowego lub czynnika estryfikującego.

14. Odmiana sposobu według zastrz. 1—13, znamienna tem, że zamiast kwasu octowego lub zamiast bezwodnika octowego są użyte dla estryfikacji inne kwasy tłuszczowe i ich bezwodniki, w celu otrzymania odpowiednich estrów celulozy.

15. Odmiana sposobu według zastrz. 1—14, znamienna tem, że powstałe pierwotnie estry celulozy czy to w roztworach estryfikacyjnych, czy po oddzieleniu ich od nich, w roztworze lub w zawiesinie — są poddane dalszej reakcji z dodaniem lub bez dodania wody (szczególnie gdy zawierają żadnego bezwodnika) lub innych

podobnie działających czynników, zdolnych do rozłożenia bezwodnika, a najlepiej (jak kwas mlekowy), gdy są one same podatne do acetylacji lub estryfikacji bez wytwarzania wody w jakiejkolwiek bądź fazie przerobu lub też z wodą, czy podobnie działającymi czynnikami, lub gdy użyte ich ilości, wpływające na różne fazy rozpuszczalności, przechodzą przez estry celulozy, przyczem może też być zastosowane wtórne lub dalsze traktowanie pierwotnych produktów estryfikacji.

Henry Dreyfus.
Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.