

Warszawa, 23 października 1933 r.

URZĄD PATENTOWY



C08b 13/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18589.

Kl. 12 o, 6.

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

Sposób wytwarzania pochodnych celulozy.

Zgłoszono 15 września 1931 r.

Udzielono 13 czerwca 1933 r.

Pierwszeństwo: 27 września 1930 r. (Szwajcaria).

Wykryto, że przeprowadzone w stanie ciekłym sole czwartorzędowych zasad amonowych same albo w obecności odpowiednich rozpuszczalników wykazują właściwość rozpuszczania celulozy z wytwarzaniem roztworów o niższej albo wyższej lepkości. Odpowiednimi rozpuszczalnikami są przede wszystkim bezwodne zasady, zawierające azot, jak: bezwodny amonjak, albo zasady organiczne, nierozkładające czwartorzędnych soli amonowych, jak: alkyloaminy (np. jedno- dwu- lub trójmetyloamina), anilina, jednometyloanilina, dwumetyloanilina, pirydyna, pikolina, lutydyna,

techniczne zasady pirydynowe, mieszaniny tych związków.

Z pośród soli zasad amonowych najkorzystniej działają sole chlorowcowe, jak chlorki, bromki i jodki. Można również stosować i inne sole, np. siarczany, azotany albo sole organiczne, jak: mrówczany, octany zasad trzeciorzędnych. Z pośród soli amonowych najkorzystniej działają te, które wyprowadzają się od estrów kwasów chlorowcowodorowych, zawierających do 8 atomów węgla, np. chlorku benzylowego, oktylowego. Dobre wyniki otrzymuje się również przy użyciu innych haloidków, jak np.

estrów kwasów chlorowców tłuszczowych, jak chlorooctowego, albo przy użyciu produktów nienasyconych, jak haloidków allylowych.

Z otrzymanych roztworów można celulozę zpowrotem wydzielić odpowiednimi środkami strącającymi, przyczem zależnie od dobranych warunków można otrzymywać sztuczne nici, błony, sztuczne masy i t. d.

Nowe roztwory celulozy, otrzymane według niniejszego wynalazku, zawierają celulozę w postaci bardzo reaktywnej. Dlatego też nadają się one do najrozmaitszych przemian chemicznych, zwłaszcza takich, w których wodorotlenowe grupy celulozy ulegają estryfikacji lub eteryfikacji. Zwłaszcza łatwo wchodzi one w reakcje z bezwodnikami i chlorobezwodnikami kwasowymi i wogóle ze związkami, mogącymi reagować z celulozą i nie dającymi z pirydyną produktów addycyjnych trwałych wobec wody. Związkami takimi są nietylko bezwodniki i chlorobezwodniki kwasowe, lecz także środki eteryfikujące, jak chlorek trójfenylometylowy lub siarczan dwumetylu. Otrzymane pochodne celulozy (o ile nie wydzielili się podczas reakcji) można wydzielać z roztworów zapomocą odpowiednich środków strącających, przyczem również zależnie od dobranych warunków można otrzymywać sztuczne nici, błony, sztuczne masy i t. d.

Po raz pierwszy daje to możliwość wytwarzania z pochodnych celulozy kształtek, nierozpuszczalnych nawet w rozpuszczalnikach zwykłych dla takich pochodnych celulozy (np. w acetonie, chloroformie, lodowatym kwasie octowym, estrze octowym, benzynie, czterochloroetanie i t. d.). Mieszając roztwory, otrzymywane według podanych niżej przykładów, można również wytwarzać jednorodne kształtki, złożone z mieszanin celulozy z pochodnymi celulozy (np. acydylo-celulozy).

Nowe produkty przemiany celulozy, o-

trzymane według niniejszego wynalazku, mogą być trwałe w ciągu nieograniczonego czasu. Do roztworów w razie potrzeby można dodawać odpowiednich bezwodnych środków rozcieńczających i innych odpowiednich dodatków. Takimi dodatkami są np. materiały działające redukująco, jak np. paraformaldehyd, glukoza, laktoza i t. d. Odpowiednimi również dodatkami są także produkty, jak skrobia, dekstryna.

Przykład I. 200 części bezwodnego chlorku benzylopirydyniowego stapia się w mieszalniku i ogrzewa do $110^{\circ} \div 115^{\circ}\text{C}$. W tej temperaturze, mieszając, wprowadza się 10 części celulozy (korzystnie w postaci celulozy zregenerowanej) i, stale mieszając, utrzymuje mieszaninę w tej temperaturze, aż do wytworzenia się jednorodnego roztworu.

Przykład II. 100 części chlorku benzylopirydyniowego w temperaturze $110^{\circ} \div 115^{\circ}\text{C}$ miesza się z 20 częściami pirydyny i do jednorodnego roztworu dodaje się 6 części celulozy (korzystnie w postaci celulozy regenerowanej). Stale mieszając, utrzymuje się mieszaninę w temperaturze 115°C , przyczem celuloza przechodzi do roztworu, wytwarzając lepką ciecz.

Przykład III. Do mieszalnika wprowadza się 100 części suchej pirydyny, 60 części chlorku benzyloвого i 11,2 części suchej celulozy (korzystnie w postaci celulozy regenerowanej) i, stale mieszając, ogrzewa się mieszaninę dopóty, aż temperatura zacznie wzrastać bez dalszego dopływu ciepła z zewnątrz. Następnie przy pomocy oziębiania utrzymuje się temperaturę 115°C . Jednocześnie z wytwarzaniem chlorku benzylopirydyniowego celuloza mocno pęcznieje. Skoro mieszanina przestanie się sama ogrzewać, utrzymuje się ją dalej w temperaturze 115°C , stale mieszając, przyczem, zależnie od gatunku użytej celulozy, wytwarza się bardzo lepka czerwono zabarwiona ciecz już po upływie kilku minut do kilku godzin. Pirydynę można zastąpić innymi

zasadami trzeciorzędnymi albo ich mieszaninami, np. mieszaniną 75 części pirydyny i 25 części pikoliny. Podczas przedzenia tak otrzymanych roztworów, np. do wody, rozcieńczonych kwasów, alkoholi, otrzymuje się nitki celulozowe o znacznej trwałości.

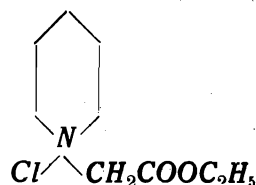
Przykład IV. Do mieszaniny chlorku allylopirydyniowego z pirydyną, dającej się otrzymać przez ogrzewanie 50 części chlorku allylowego i 100 części pirydyny pod chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej aż do całkowitego zakończenia powstawania związku pirydyniowego, wprowadza się 8 części suchego wybielonego błonnika. Mieszaninę miesza się w temperaturze $105^{\circ} \div 110^{\circ}\text{C}$, aż do całkowitego rozpuszczenia celulozy, przyczem otrzymuje się lepki roztwór, z którego po wylaniu do wody wytrąca się celuloza w zwartych kawałkach.

Przykład V. 10 części chlorku etylopirydyniowego rozpuszcza się w 50 częściach pirydyny, poczem do przezroczystego roztworu w temperaturze $90^{\circ} \div 95^{\circ}$ wprowadza się 7,5 części suchej bawełny (lintersu). Mieszaninę miesza się w wymienionej temperaturze, przyczem celuloza szybko pęcznieje i tworzy ciągliwą masę, która podczas dalszego mieszania przekształca się na bardzo lepki, zupełnie przezroczysty roztwór, dający się doskonale praść. Właściwości przędzy można polepszyć, dodając do celulozy podczas procesu jej rozpuszczania pewne dodatki, jak paraformaldehyd, glukozę, laktozę, skrobię, dekstrynę. Lepkość roztworu celulozowego można dowolnie zmniejszać, podnosząc temperaturę rozpuszczania albo też stosując dłuższe ogrzewanie mieszaniny.

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

Przykład VI. 75 części estru etylowego kwasu jednochlorooctowego i 100 części pirydyny ogrzewa się do $90^{\circ} \div 100^{\circ}$, stale mieszając, poczem podczas reakcji stosuje

się chłodzenie tak, żeby mieszanina nie ogrzała się zbyt nad podaną temperaturę, dopóty, aż nastąpi wytworzenie estru etylowego kwasu o wzorze:



Do otrzymanego żółtego pirydynowego roztworu wprowadza się 10 części drobno pokrajanej suchej celulozy, zregenerowanej z wiskozy, poczem mieszaninę miesza się w temperaturze $105^{\circ} \div 110^{\circ}$ aż do całkowitego rozpuszczenia celulozy, co trwa pół do całej godziny. Powstaje brunatno zabarwiony lepki roztwór celulozy, z którego podczas przedzenia do wody wydziela się celuloza w postaci słabo zabarwionych nittek.

Przykład VII. Do 5%-owego roztworu celulozy, otrzymanego jak w przykładzie III, dodaje się po oziębieniu tego roztworu w przybliżeniu do 80°C 3,5 mola (w stosunku do celulozy) bezwodnika octowego. Po krótkim przeciągu czasu temperatura zaczyna wzrastać, przyczem nie należy jej pozwolić na przekroczenie 90°C .

Stale mieszając, w ciągu godziny utrzymuje się temperaturę mieszaniny między 80° a 90°C , następnie wylewa się mieszaninę do wody i wydzieloną acetylocelulozę przemycza wodą i alkoholem.

Otrzymany produkt jest całkowicie rozpuszczalny w czterochloroetanie. Można go stosować do wyrobu nici, błon, sztucznych mas i t. d. Jeśli w wyżej opisany sposób zacetylować roztwór celulozy, otrzymany według przykładu V, to otrzymuje się roztwór celulozy, z którego można wydzielić acetylocelulozę nierozpuszczalną we wszelkich rozpuszczalnikach acetyloceluloz. Właściwość tę zachowują, oczywiście, nitki, błonki i inne kształtki, wytworzone z tego

roztworu. Podobne wyniki otrzymuje się również przez zmieszanie roztworu acetylcelulozy z roztworem celulozy według przykładu V.

Przykład VIII. Do 5% roztworu celulozy, otrzymanego według przykładu III, dodaje się w temperaturze 90°C 3,5 mola (w stosunku do celulozy) bezwodnika masyłowego. Stale mieszając, ogrzewa się mieszaninę w ciągu czterech godzin od 90° do 95°, a następnie wlewa się ją do alkoholu. Butyryloceluloza wydziela się przytem w postaci drobnego proszku, który się odsąca i w celu oczyszczenia wygotowuje z alkoholem. Produkt jest rozpuszczalny w czterochloroetanem i pirydynie i tworzy przezroczyste bardzo lepkie roztwory.

Przykład IX. Mieszaninę 1200 części suchej pirydyny i 700 części chlorku benzyloвого ogrzewa się, stale mieszając, do 85° + 90°C, poczem przez ewentualne chłodzenie tak się reguluje samorzutne ogrzewanie mieszaniny, żeby aż do zakończenia powstawania chlorku benzylopyrydyniowego i otrzymania przezroczystego roztworu temperatura mieszaniny nie przekroczyła 95°C.

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

Do otrzymanego roztworu celulozy oziębionego do 90°C wprowadza się 320 części stopionego bezwodnika benzoowego i miesza się dalej w ciągu dwóch do trzech godzin w temperaturze od 90° do 100°C. Otrzymuje się brązowawo zabarwiony jednorodny nitkowato ciągliwy roztwór. Roztwór ten wylewa się do alkoholu metyloвого, poczem wydzieloną benzoylocelulozę ekstrahuje się alkoholem metylowym. Otrzymana benzoyloceluloza, zależnie od gatunku użytej celulozy, wykazuje rozmaitą rozpuszczalność; rozpuszczalność jej

wzrasta przy dłuższem ogrzewaniu w roztworze reakcyjnym. Z otrzymanej benzoylocelulozy można wyrabiać przezroczyste elastyczne i niełamliwe błony. Produkt ten podczas przedzenia daje również doskonały materiał nitkowy.

Przykład X. Do roztworu 8 części celulozy w 160 częściach mieszaniny chlorku benzylopyrydyniowego z pirydyną, przygotowanego według przykładu IX, wprowadza się w temperaturze 70° 22 części chlorku benzoylu. Mieszanina rozgrzewa się samorzutnie, przyczem zapomocą odpowiedniego chłodzenia nie pozwala się temperaturze na przekroczenie powyżej 90°C. Po półgodzinnem trwaniu reakcji wylewa się masę reakcyjną do alkoholu metyloвого i odsąca wydzieloną w postaci proszku benzoylocelulozę, poczem wyciąga się ją alkoholem metylowym.

Otrzymana w ten sposób czysto biała benzoyloceluloza odznacza się dużą rozpuszczalnością, zwłaszcza łatwo rozpuszcza się w benzenie, chloroformie, czterochloroetanem i lodowatym kwasie octowym.

Przykład XI. Do roztworu 8 części celulozy w 160 częściach mieszaniny chlorku benzylopyrydyniowego z pirydyną, przygotowanego według przykładu IX, wprowadza się w temperaturze 100°C 5,2 części bezwodnika octowego, a po półgodzinnem trwaniu reakcji, po ostygnięciu roztworu do 80°, dodaje się 14 części chlorku benzoylu. Po dalszem półgodzinnem trwaniu reakcji wylewa się produkt do rozwodnionego alkoholu i przerabia, jak w przykładzie poprzednim. Tak otrzymana acetylobenzoyloceluloza łatwo rozpuszcza się w pirydynie i mieszaninie alkoholu z czterochloroetanem, tworząc roztwory o dużej lepkości.

Przykład XII. Do roztworu 8 części celulozy w 160 częściach mieszaniny chlorku benzylopyrydyniowego z pirydyną, przygotowanego według przykładu IX, wprowadza się w temperaturze 100° 20 części

bezwodnika ftalowego, poczem mieszaninę miesza się w ciągu godziny w temperaturze $100^{\circ} \div 105^{\circ}$. Jasnobrunatno zabarwioną masę reakcyjną wlewa się do litra wody, zawierającej 5% pirydyny, przyczem początkowo wydzielony produkt przechodzi całkowicie do roztworu. Po zakwaszeniu roztworu kwaśny ester celulozowy kwasu ftalowego wypada w postaci słabożółto zabarwionej kłaczkowatej masy, którą się odsacza i przemywa wodą. Kwaśny ester celulozowy kwasu ftalowego tworzy masę dającą się łatwo sproszkować, która w słabych alkaljach, jak węglanie sodowym, rozcieńczonym amonjaku i t. d., rozpuszcza się łatwo, tworząc przejrzyste, umiarkowanie lepkie roztwory. Wysuszony kwaśny ester jest nierozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych, jak aceton, chloroform, czterochloroetan, benzen, natomiast łatwo się rozpuszcza w rozwodnionej pirydynie.

Przykład XIII. Do roztworu 8 części celulozy w 160 częściach mieszaniny chloru benzylopirydyniowego z pirydyną, przygotowanego według przykładu IX, wprowadza się w temperaturze 110° 20 części dobrze wysuszonego bezwodnika kwasu izatynowego, poczem mieszaninę w tej samej temperaturze miesza się w ciągu 20 godzin. Następnie wylewa się mieszaninę reakcyjną do dużej ilości wody. Produkt reakcji wydziela się w postaci stopniowo krzepnącej żółto zabarwionej masy, którą się rozdrabnia i wyciąga 5 $\div$ 10% kwasem siarkowym. Ewentualnie przesączony roztwór alkalizuje się następnie węglanem sodowym, przyczem ester celulozowy kwasu antranilowego wydziela się w postaci spęczniałej, proszkowatej masy, którą się odsacza, przemywa wodą i suszy.

Otrzymany ester jest nierozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych, natomiast rozpuszcza się w rozcieńczonych rozwodnionych kwasach mineralnych, tworząc nieprzezroczyste, mocno spienione roztwo-

ry. Te ostatnie można dwuazować, poczem ze składnikami sprzęgania powstają barwniki azowe.

Związek benzylopirydyniowy, użyty w przykładach VII, VIII, IX, X, XI, XII i XIII, można zastąpić innymi związkami amonowemi, podanemi w innych przykładach albo wspomnianemi na wstępie. Dalej pirydynę, służącą jako rozpuszczalnik lub środek upłynniający, można zastąpić innymi ciekłymi zasadami trzeciorzędniemi.

Przykład XIV. Do roztworu 8 części celulozy w 160 częściach mieszaniny chloru benzylopirydyniowego z pirydyną, przygotowanego według przykładu IX, wprowadza się w temperaturze 90° 20 części suchego trójfenylochlorometanu i miesza się w temperaturze $90^{\circ} \div 100^{\circ}$. Po półtoragodzinnem trwaniu reakcji wlewa się roztwór celulozowy do alkoholu metylowego, przyczem eter celulozy wydziela się najpierw w postaci włóknistej miękkiej masy, która wkrótce staje się twarda i krucha. Sproszkowaną masę wyciąga się alkoholem metylowym i suszy.

Otrzymany eter trójfenylometylowy celulozy tworzy czysto białą kruchą masę. Eter ten jest rozpuszczalny w pirydynie, natomiast trudno się rozpuszcza w chloroformie.

Rozumie się, że esteryfikacja celulozy środkami, wspomnianemi w przykładach IX $\div$ XIV, daje się w podobny sposób przeprowadzić również z roztworami celulozy, opisanemi w przykładach IV $\div$ VI.

Wogóle procesy opisane zaleca się prowadzić bez dostępu powietrza lub w obecności gazu obojętnego.

We wszystkich powyższych przykładach obojętnem jest, czy pirydyna użyta jako rozpuszczalnik jest pirydyną czystą, czy suchą pirydyną techniczną.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania pochodnych celu-

lozy, w których grupy wodorotlenowe są zestryfikowane lub zeteryfikowane, znamieny tem, że roztwory celulozy w cię-
kłych mieszaninach soli czwartorzędnych
zasad amonowych i trzeciorzędnych zasad
traktuje się środkami estryfikującymi lub
eteryfikującymi, które reagują z grupą wo-
drotlenową celulozy, lecz nie tworzą pro-

duktów addycyjnych, trwałych wobec wo-
dy, z pirydyną.

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