

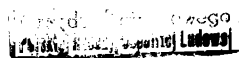
Warszawa, 28 sierpnia 1936 r.

2

URZĄD PATENTOWY



C08b 3/06



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 23260.

Kl. 12 o, 6.

C. F. Boehringer & Söhne G. m. b. H.
(Mannheim-Waldhof, Niemcy).

Sposób estryfikowania celulozy.

Patent dodatkowy do patentu Nr 22817.

Zgłoszono 7 marca 1933 r.

Udzielono 22 maja 1936 r.

Pierwszeństwo: 19 marca 1932 r. (Niemcy).

Najdłuższy czas trwania patentu do 22 lutego 1951 r.

W patencie Nr 22817 opisano sposoby wytwarzania włóknistych estrów celulozowych z celulozy, ewentualnie po uprzednim przerobieniu jej w znany sposób, zasadniczo przez estryfikowanie w obecności ciał, zapobiegających rozpuszczaniu produktów acetylowania, z kwasem nadchlorowym lub jego solami, oraz w obecności kwasu siarkawego, w temperaturach, jednakowych we wszystkich strefach układu reakcyjnego i nieprzekraczających 40°. Przy użyciu nadchloranów należy estryfikację prowadzić, ewentualnie, w obecności związków reagujących kwaśno.

Okazało się, że połączenie kwasu nadchlorowego lub jego soli z kwasem siarkawym, zwłaszcza przy zachowaniu we wszystkich strefach układu reakcyjnego jednakowych i przynajmniej na początku reakcji niezbyt wysokich temperatur, jest szczególnie korzystne również i wtedy, gdy estryfikowanie odbywa się nie przy zachowaniu budowy włóknistej, lecz przy rozpuszczeniu produktu estryfikowania. Wystarczają przytem znacznie mniejsze ilości katalizatora właściwego; przy tej samej zaś ilości katalizatora reakcja dobiega do końca w znacznie krótszym czasie, niż

to jest możliwe w nieobecności kwasu siarkowego, np. w razie zastąpienia go zwykłym czynnikiem rozcieńczającym, np. kwasem octowym przy acetylowaniu celulozy. Otrzymuje się w ten sposób estry celulozowe, których właściwości odpowiadają pod względem wytrzymałości i zawartości kwasu octowego produktom włóknistym, a także przy większej lepkości dają bardziej klarowne roztwory, niż estry celulozowe, otrzymane w inny sposób. Zupełnie klarowna rozpuszczalność produktów estryfikowania w mieszaninie reakcyjnej pozwala na bezpośrednie przerobienie roztworów, to znaczy bez izolowania estrów w postaci stałej, jak np. w postaci jedwabiu sztucznego, filmów, mas plastycznych i t. d. Najlepiej jest dodać w tym celu czynników, zobojętniających działanie katalizatorów, filtrować i ewentualnie rozpuszczać w dalszych ilościach rozpuszczalników. Można również przedtem odizolować otrzymane estry, które, rozpuszczone w odpowiednim rozpuszczalniku, np. w mieszaninie alkoholu i chlorku metylenu, dają roztwory bardzo klarowne przy stosunkowo dużej jeszcze lepkości i dość ciekłe, dające się łatwo przerabiać. W zwykły sposób użyte kwasy, odpowiadające bezwodnikowi kwasu, można zastąpić innym rozpuszczalnikiem lub mieszaniną rozpuszczalników.

Przykład. 100 części włókien bawełnianych pozostawia się na przeciąg 4 godzin w 1000 częściach kwasu octowego, poczem odwirowane włókna dodaje się przy jednoczesnym mieszaniu do oziębionej do 10° mieszaniny 460 części 91%-owego bezwodnika kwasu octowego, 550 części 99%-owego kwasu octowego, 490 części kwasu siarkowego i 0,7 części 70%-owego kwasu nadchlorowego. Temperaturę podwyższa się do 25° i zachowuje ją w ciągu 3 godzin. Powstaje w wysokim stopniu lepki, klarowny i galaretowaty roztwór. Po 4½ godzinnym trwaniu reakcji roztwór

rozcieńcza się w kwasie octowym, w którym rozpuszczono niezbędną do zobojętnienia kwasu nadchlorowego ilość octanu alkalicznego. Następnie acetylcelulozę strąca się przez zmieszanie z wodą, jak najstaranniej płócie i suszy. Do strącania octanu zamiast wody można również stosować cieczy organiczne, np. octan cykloheksanolowy, co daje tę korzyść, że niezutyty bezwodnik kwasu octowego nie zmydla się, a zużycie cieczy acetylującej jest mniejsze.

Otrzymany produkt acetylowania stanowi trójoctan celulozy, zawierający 62,5% kwasu octowego, posiadający dużą trwałość i odpowiadający pod względem innych właściwości produktom, otrzymanym sposobem według patentu Nr 22817. 6 g produktu, rozpuszczonego w 100 cm³ mieszaniny, składającej się z 90 części objętościowych chlorku metylenu i 10 części objętościowych alkoholu, posiada w temperaturze 25° również lepkość 350 sek, przyczem za wartość porównawczą służy lepkość gliceryny, wynosząca w lepkościomierzu Ost'a 153 sek. Także i mechaniczne właściwości błon, otrzymanych z tego produktu, są takie same, jak właściwości błon, wytworzonych z produktów, otrzymanych sposobem według patentu Nr 22817.

W przypadku, gdy ciecz acetylująca zawiera 490 części kwasu octowego zamiast 490 części kwasu siarkowego, próba, wzięta po 4½ godzinach trwania reakcji, nie wykazuje, w przeciwieństwie do produktu estryfikowania, otrzymanego w obecności kwasu siarkowego, rozpuszczalności w mieszaninie chlorku metylenu i alkoholu (9:1). Dopiero po blisko 19 godzinach acetylowanie można uważać za skończone. Roztwory tej acetylcelulozy w tej samej mieszaninie rozpuszczalników płyną przy tem samym stężeniu mniej gładko — i pomimo zmniejszenia lepkości do 80 sek — nie są tak klarowne, jak roztwory porównawcze, wytworzone z acetylcelulozy,

otrzymanej sposobem według wynalazku. W celu otrzymania roztworów, dających się praktycznie zastosować np. do wyrobu błon, reakcja musi być jeszcze dłużej prowadzona przy dalszej utracie lepkości przerabianego produktu.

Wstępne traktowanie celulozy może być również uskuteczniane w obecności kwasu siarkawego i częściowej lub całkowitej ilości kwasu nadchlorowego, niezbędnej do estryfikowania w charakterze katalizatora. W celu otrzymania estrów mieszaných do traktowania wstępnego stosuje się takie kwasy, albo też traktowanie wstępne uskutecznia się w obecności takich kwasów, jakie same działają na celulozę estryfikująco, np. kwasu azotowego lub mrówkowego. Samo estryfikowanie można przeprowadzić pod ciśnieniem atmosferycznym lub większym przy takich ilościach kwasu siarkawego, jakie leżą poniżej punktu nasycenia roztworu, odpowiadają jego nasyceniu albo leżą powyżej punktu nasycenia. Część kwasu siarkawego można również odparować podczas reakcji lub w czasie wstępnego traktowania celulozy, ewentualnie przy użyciu ciśnienia małego, stosownie do sposobu według patentu francuskiego Nr 675 471, przez co osiąga się szczególnie skuteczne oziębienie,

zapobiegające niebezpieczeństwu miejscowego przegrzania. Przy uskutecznianiu niniejszego sposobu jest rzeczą ważniejszą utrzymanie we wszystkich strefach mieszaniny reakcyjnej możliwie równomiernego niż bezwzględnie niskiego poziomu temperatur. Natomiast nie zaleca się wyższych temperatur na początku reakcji, chociaż reakcję można również przeprowadzić i doprowadzić do końca w temperaturach powyżej 40°.

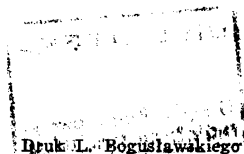
Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób estryfikowania celulozy przy użyciu kwasu nadchlorowego jako katalizatora, w obecności kwasu siarkawego, według patentu Nr 22817, znamienny tem, że estryfikowanie uskutecznia się bez domieszki ciał, zapobiegających rozpuszczeniu produktów estryfikacji.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że na początku estryfikowania temperaturę utrzymuje się poniżej 40°.

C. F. Boehringer & Söhne
G. m. b. H.

Zastępca: Inż. Cz. Raczyński,
rzecznik patentowy.



BIBLIOTEKA
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej