

5 kwietnia 1930 r.



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

1086 5/02

Nr 2195.

Kl. 12 o 6.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation
(Berlin, Niemcy).

Sposób otrzymywania estrów celulozy.

Zgłoszono 29 września 1921 r.

Udzielono 8 czerwca 1925 r.

Pierwszeństwo: 11 lipca 1914 r. (Niemcy).

Według wynalazku niniejszego do otrzymywania estrów celulozy sposobami, nadającymi się do estryfikacji celulozy, stosuje się, w charakterze materiału wyjściowego, celulozę obrobioną mieszaniną kwasu azotowego z nitrobenzolem o takiej zawartości wody, iż wskutek tego następuje całkowita zmiana celulozy, produkt ten jednak nie posiada własności znamiennych nitrocelulozy, to znaczy nie jest łatwopalny, i łatwo rozpuszczalny w kwasie octowym, bezwodniku kwasu octowego i t. d. jak nitroceluloza i nie można go acetylować bez użycia katalizatorów.

Wynalazek niniejszy różni się od opatentowanego w Niemczech pod Nr 179947 zastosowaniem innego materiału wyjścio-

wego, gdyż produkty tam stosowane są rozpuszczalne w bezwodniku kwasu octowego bez udziału katalizatorów. Pominiawszy okoliczność, że tezy rzeczzonego patentu nie potwierdzały badania późniejsze (porówn. Eberl i Watson-Smith, Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft XL str. 903 i nast. i XLI str. 1837 i nast.) produkty otrzymywane podług sposobu podanego w tym patencie nie znalazły zastosowania w przemyśle i nie były wytwarzane fabrycznie. Rzecz to zrozumiała, gdyż jak podają pomienieni badacze acetylowanie samo wysokonitrowanej celulozy bezwodnikiem kwasu octowego w przeciwieństwie do tego patentu niemieckiego jest niemożliwe i otrzymywana

zapomocą kwasu siarkowego acetonitroceluloza pomimo przemycia starannego jest nietrwała. (Porówn. Ber. d. D. chem. Ges. L, str. 904). Przy dalszych badaniach uczeni ci znaleźli, że acetonitrocelulozę można też otrzymać działaniem na celulozę mieszaniną składającą się z mieszaniny nitrującej i bezwodnika kwasu octowego; lecz także i te produkty są nietrwałe. (Porówn. Ber. XLI str. 1844).

Przeciwnie, według sposobu niniejszego otrzymuje się produkty nadzwyczaj trwałe o wysokiej wartości technicznej. Wynik ten więc jest pod każdym względem nieoczekiwany; ponadto droga, jaką otrzymuje się acetonitrocelulozę jest też tańszą w porównaniu do znanych i stanowi wielki krok naprzód, gdyż nie potrzeba wprowadzać nadmiaru azotu w postaci kwasu azotowego, który to azot zostaje później oddzielony. Nieznaczne ilości azotu włączone do celulozy zapomocą traktowania tej ostatniej rozcieńczoną mieszaniną nitrującą zostają przez celulozę zatrzymane. Dalej należy podnieść, iż produkty otrzymane według patentu 179947, na wypadek gdy posiadają większą zawartość azotu są łatwopalne wobec czego nie posiadają jakiegokolwiek wyższości nad nitrocelulozą samą, podczas gdy produkty o nieznacznej zawartości azotu technicznie są bez wartości, gdyż tworzą ciała łamliwe.

Co zaś tyczy otrzymywania estrów celulozy z oksycelulozy, to okazało się, że w przeciwieństwie do tego materiału wyjściowego różnica zasadnicza polega na tem, iż materiał stosowany przy sposobie niniejszym zawiera azot. Ponadto rozmaite oksycelulozy zachowują się względem środków służących do acetylowania nadzwyczaj różnie. Tak np., oksycelulozy otrzymywane zapomocą nadmanganianu potasowego lub węglanu wapniowego i bromu dają się acetylować w obecności katalizatorów tak słabych jak i mocnych podczas gdy odwrotnie oksyceluloza, otrzymywana

działaniem chlorku wapnia na celulozę, nie daje się acetylować zupełnie w obecności silnych katalizatorów i bardzo trudno w obecności słabych. Na zasadzie więc wiadomości dotyczących się zachowywania się oksycelulozy nie dało się przewidzieć, iż z omawianego tu materiału wyjściowego można otrzymać produkty o nadzwyczajnej wartości technicznej.

Także względem hydrocelulozy ujawniła się różnica zasadnicza sposobu niniejszego dzięki zawartości azotu w produktach stosowanych; zupełnie niezależnie od tego zasadniczy postęp techniczny polega na tem, iż otrzymywana ze znanej hydrocelulozy acetyloceluloza pod względem swej jakości i zdolności zastosowania technicznego ustępuje znacznie produktom otrzymywanym podług sposobu niniejszego.

Sposób niniejszy wykazuje i tę wyższość, iż przy estryfikacji tak obrobionej uprzednio celulozy można stosować katalizatory działające słabo, a przy stosowaniu katalizatora działającego silnie można ograniczyć znacznie ilość katalizatora jak również bezwodnika względnie chlorku kwasowego; można też w wielu wypadkach przy przeprowadzaniu reakcji stosować stosunkowo bardzo niską temperaturę, jak np., około 50° i niżej.

Produkty, w rodzaju stosowanych przy sposobie niniejszym są np., rozważane obok nitrocelulozy właściwej w patencie angielskim 3645/07 i w pracy Lunge w „Zeitschrift für angewandte Chemie“ z r. 1901 na str. 483 i nast.

Przykład. 100 części bawełny obrobionej uprzednio mieszaniną składającą się z równych części 85% kwasu azotowego i nitrobenzolu w ciągu 20 minut w temperaturze 25°, dokładnie przemytej naprzemian benzolem i wodą poczem wysuszonej, zawierającej 2.6% azotu nagrzewa się w mieszaninie składającej się z 400 cz. kwasu octowego, 400 części bezwodnika kwasu

octowego i 10 cz. bromu do 40—45°. W ciągu 12 g tworzy się roztwór jasny pozbawiony włókien. Oddzielenie acetylcelulozy uskutecznia się jak zwykle, np. rozcieńczając wodą; w razie potrzeby produkt otrzymany można poddać hydrolizie. Zamiast katalizatorów stosowanych w przykładach powyższych można stosować inne bądź słabsze, bądź silniejsze jak np. chlor, chlorobrom, względnie chlorobrom, chlorojod, chlorek cynku i t. d. Pod względem wysokości temperatury, którą wypada stosować przy przeprowadzeniu niniejszej metody należy się kierować całkowicie rodzajem materiału wyjściowego lub katalizatorami stosowanymi; temperatura może się zmieniać w granicach rozległych; również czas trwania reakcji można skrócić lub przedłużyć. Wreszcie należy zauważyć, że

celulozę, obrobioną uprzednio, można stosować tak w stanie suchym jak i mokrym.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób otrzymywania estrów celulozy, znamienny tem, że celulozę obrobioną uprzednio mieszaniną kwasu azotowego z nitrobenzolem, niewykazującą jednak właściwości znamiennych nitrocelulozy, przeprowadza się w estry celulozy zapomocą odpowiednich metod estryfikacyjnych.

Actien-Gesellschaft
für Anilin-Fabrikation.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.