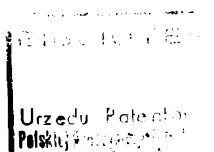


1 lipca 1924 r.

URZĄD PATENTOWY



C086 3/06

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

No 88.

Kl. 12 o 6.

Verein für Chemische Industrie in Mainz,
Frankfurt n/M (Niemcy).

Sposób wytwarzania estrów celulozy.

Zgłoszono: 29 stycznia 1920 r.

Udzielono: 9 maja 1924 r.

Pierwszeństwo: 10 listopada 1913 r. (Niemcy).

Do acetylowania celulozy posługiwano się dotychczas dwoma sposobami. Bądź to obrabiano materiał surowy w warunkach, które uniemożliwiały jakiegokolwiek zmiany formy, na przykład acetylowano tkaniny, przędzę etc., nie niszcząc ich struktury, bądź też postępowano w ten sposób, że mieszaniną używaną do acetylowania działano na celulozę, aż do osiągnięcia roztworu. Powstanie roztworu było znakiem, po którym poznawano, że esteryfikacja została ukończona, było zaś ono niezbędne, aby utworzony octan uprzystępnąć dalszej obróbce, czy to że przez strącenie octanu przeprowadzano go w stan suchy, czy też że przez odpowiednie postępowanie uprzednie otrzymywano octan w innej formie rozpuszczalności. Dla tego ostatniego sposobu w szcze-

gólności, utworzenie roztworu zupełnego jest warunkiem koniecznym. Naprzykład masy napęczniałe tylko nie dają się żadną miarą przeobrazić w octany w wyższej rozpuszczalności, posiadające własność jednostajnej rozpuszczalności oraz większej lepkości roztworów.

Niniejszy wynalazek prowadzi do wniosku, że aby uzyskać zupełną esteryfikację, nie koniecznie trzeba przechodzić przez stan ciekły, co więcej, że prawdziwe skroplenie jest zjawiskiem szkodliwym, które z esteryfikacją, jako taką, nie ma nic wspólnego, lecz sprawia uszkodzenie cząsteczek (molekuł) celulozy; skroplenie zatem jest zjawiskiem wtórnym, którego należy unikać.

Wynalazek przynosi zarazem ten nieoczekiwany wynik, że przez uniknięcie

skroplenia i związanego z tem uszkodzenia cząsteczek celulozy, można otrzymać octany gatunku tak wysokiego, jaki dotychczas był nieosiągalny. Wysoka jakość polega na nieznaney dotychczas lepkości roztworów octanów, dalej na trwałości i giętkości otrzymywanych z roztworów błon, lakierów lub jedwabiu sztucznego, tak że można naprzykład otrzymać z octanów, nie stosując jakiegokolwiek dodatku kamfory lub środków zastępczych, błony czyniące zadość najwyższym nawet wymaganiom.

Wprawdzie otrzymywano już dawniej octany (pat. niem. 184201) bez tworzenia się roztworów. Osiągano to przez dodawanie do mieszaniny, mającej być acetylowaną, takich materiałów (w rodzaju np. benzolu), które zapobiegają możności rozpuszczania się utworzonych octanów. Jednakże w kwasie octowym były one rozpuszczalne, to znaczy, że reakcje, które w roztworze czystego kwasu octowego wywołują skraplanie, bądź co bądź zachodziły, podczas gdy wynalazek niniejszy pozwala ich uniknąć. Również i praca w niskiej, w szczególności zaś w temperaturze zwykłej jest sama przez się znana, przyczem zawsze jednak następowało skroplenie mieszaniny podlegającej reakcji, tak że tworzyły się zawsze octany celulozy, rozpuszczalne w kwasie octowym.

Wynalazcy natomiast wykryli, że przy pomocy słabo działających katalizatorów, lub mieszanin tychże, można dojść do zupełnego zacetylowania celulozy i celuloza acetylowana tą drogą odróżnia się od celuloz, otrzymywanych znanymi dotychczas sposobami, tem naprzykład, że posiada nieosiągalną tamtemi sposobami lepkość roztworów, jak również inne właściwości w zakresie rozpuszczalności. Acetylowanie przeprowadzać należy bez dodawania środków rozcieńczających, które wstrzymują tworzenie się roztworu, w tem-

peraturze niższej niż 20°C, i to w ten sposób, ażeby nie nastąpiło skroplenie mieszaniny podlegającej reakcji, i powstające przytem pochodne celulozy są nierozpuszczalne w kwasie octowym lodowatym lub w mieszaninie cieczy, które pozostały po esteryfikacji w powyższych temperaturach i w przeciwieństwie do znanych już form estrów, chociaż pierwotna włóknista forma celulozy uległa zanikowi. Produkty reakcji po całkowicie ukończonym procesie acetylowania przedstawiają się jako nierozpuszczalna, stała, nader elastyczna, galaretowata masa, która nie rozpuszcza się nawet w wielkim nadmiarze zimnego kwasu octowego lodowatego.

Wszystkie znane poprzednio trójoctany celulozy lub trójoctany zastąpione, jak naprzykład siarkooctany, są opisane, jako produkty rozpuszczalne w kwasie octowym lodowatym i dają się one, będąc rozpuszczone w czystym kwasie octowym, przeprowadzić w inne formy rozpuszczalności octanów celulozy. Powyższe sposoby nie dają się zastosować do opisanych tutaj estrów, te ostatnie bowiem, nawet po ogrzaniu, rozpuszczają się bardzo nieznacznie w kwasie octowym, ulegając przytem rozkładowi.

Wynalazcy stwierdzili jednakowoż, iż można wyżej wysokowartościowe trójoctany uczynić praktycznie pożytecznemi, jeżeli się je w postaci stałej galarety rozpuści w odpowiednich rozpuszczalnikach, jak naprzykład w fenolach, krezolach lub chlorowanych węglowodorach; roztwory te zapomocą estrów zostają przeprowadzone sposobami znanymi w inne stopnie rozpuszczalności, bądź to przez działanie środków wywołujących hydrolizę, bądź też przez ogrzewanie do wysokiej temperatury w obecności wody.

Po ukończeniu procesu otrzymane produkty mogą być stracone znanym spo-

sobem i oczyszczone od przylegających substancji kwaśnych.

Tak otrzymywane octany dają naprzykład błony i inne wyroby o nieznannej dotychczas trwałości, wytrzymałości przy zginaniu i odporności wobec wody, które znajdują swój wyraz w bardzo wielkiej, dotychczas nieosiągniętej lepkości rozтворów, przewyższającej wielokrotnie lepkości octanów, znajdujących się w handlu. Wydzielony ze stanu gumowatego, całkowicie acetylowany produkt daje się również stosować i bez przeprowadzania go w inne formy rozpuszczalności, zwłaszcza do wyrobu bardzo wytrzymałych lakierów i politur.

Podobnym sposobem dają się również przerabiać na bardzo lepkie estry kwasowe takie celulozy, które przed acetylowaniem zostały poddane ostrożnemu nitrowaniu.

Przykład I.

50 części celulozy lub słabo nitrowanej celulozy, przy utrzymaniu temperatury nie wyżej 20°C, polewa się małemi ilościami mieszaniny, o temperaturze maximum 10°C, złożonej z 200 części bezwodnika octowego i 200 części kwasu octowego lodowatego oraz z 1—2 części chloru siarczowego. Skoro tylko utworzy się masa stała, reakcja jest ukończona; masa ta, dokładnie wymieszana z równą ilością czterochloru etylu, daje jednorodny ale bardzo lepki roztwór. Dla przeprowadzenia w inne stopnie rozpuszczalności dodaje się naprzykład 450 części czterochloru etylu, przez co otrzymuje się zupełny roztwór, zapobiegając podwyższaniu temperatury, i poddaje się tenże roztwór jakimkolwiek ze znanych sposobów działania, gdy naprzykład rozpuszcza się w 60 częściach 70%-go kwasu octowego taką ilość krystalicznego octanu sodu, jaka jest potrzebna do osłabienia chloru siarczowego, mieszaninę ogrzewa się

do 100°, dopóki nie osiągnie się żądanej rozpuszczalności.

Przykład II.

50 części lekko nitrowanej celulozy polewa się powoli, jak wyżej, rozproszoną mieszaniną, złożoną z 200 części bezwodnika octowego, 200 części kwasu octowego lodowatego, 1 części chloru cynku i 1 części pięciochloru fosforu, utrzymując temperaturę nie wyższą niż 20°C, następnie postępuje się, jak wskazano w przykładzie pierwszym.

Przykład III.

50 części celulozy miesza się w niskiej temperaturze z 250 częściami bezwodnika propionowego, 150 częściami kwasu propionowego lub octowego, jak również z 1 częścią tlenochloru fosforowego i 20,5 częściami krystalicznego siarczynu cynku, poczem postępuje się dalej według przykładu pierwszego.

Powyższy sposób postępowania znajduje zastosowanie do innego acetylowania celulozy; zamiast bezwodników kwasowych można użyć takie mieszaniny, z których bezwodniki się tworzą. Np. zamiast bezwodnika octowego można używać homologów tegoż, lub odpowiednich mieszanin, z których te bezwodniki powstają.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania estrów celulozy przez działanie na tę ostatnią lub na celulozę lekko nitrowaną, bezwodnikami kwasów tłuszczowych w obecności odpowiednich katalizatorów lub mieszanin tychże, tem znamienny, iż obróbka, bez dodawania środków rozcieńczających, przeskadzających tworzeniu się roztworu, odbywa się w temperaturze nie wyższej niż 20°C w ten sposób, iżby nie nastąpiło skroplenie mieszaniny, podlegającej reakcji.

2. Dalsze udoskonalenie scharakteryzowanego w zastrz. 1 sposobu, tem znamiennie, że stałe elastyczne galarety, przedstawiające masy podlegające reakcji, rozpuszcza się przy pomocy właściwych rozpuszczalników i przeprowadza w inne stopnie rozpuszczalności znanymi sposobami postępowania, przez ogrzewanie za pomocą wody, ewentualnie z dodatkiem środków działających hydrolitycznie.
