

1 października 1927 r.

URZĄD PATENTOWY



C 086, 21/00

## RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 6171.

Leon Lilienfeld  
(Wiedeń, Austrija).

Kl. 39 b 15.

39 b<sup>1</sup> 21/00

### Sposób wyrobu materij sztucznych.

Zgłoszono 10 marca 1925 r.

Udzielono 27 października 1926 r.

Pierwszeństwo: 4 kwietnia 1924 r. (Austrija).

Sztuczne materje wytwarza się dotychczas z pochodnych celulozy rozpuszczalnych bądź w wodnych roztworach alkalicznych, bądź też w nich nierozpuszczalnych, a natomiast rozpuszczalnych w organicznych rozpuszczalnikach. Pierwsze tworzą produkty, które, chociaż nierozpuszczalne w wodzie przy zetknięciu z nią mniej lub więcej pęcznieją i tracą przez to na swej trwałości. Wytwarzane drugim sposobem sztuczne materje tej wady nie posiadają, jednak wytwarzanie ich, szczególnie z powodu wysokiej ceny rozpuszczalnika, jest mniej racjonalne pod względem ekonomicznym, a prócz tego produkty te nie absorbują w dostatecznej mierze barwników.

Brak takiej pochodnej celulozy, której roztwory w alkaliach można byłoby przero-

bić na produkty techniczne, które byłyby bardziej odporne na działanie wody od otrzymywanych z dotychczas znanych pochodnych celulozy, daje się odczuć, jako luka w technice materiałów sztucznych.

Grupę ciał, zdolnych lukę tę wypełnić stanowią tiouretany (estry kwasu tiokarbaminowego, względnie amidy ksantogenu) celulozy, w których przynajmniej jeden atom wodoru amidowej grupy jest zastąpiony przez rodnik alkoholowy.

Z ich roztworów alkalicznych można otrzymać sztuczne materje bardziej odporne na działanie wody, to znaczy trwalsze przy zetknięciu z wodą od dotychczas otrzymywanych z rozpuszczalnych w alkaliach pochodnych celulozy np. wiskozy.

Zauważono następnie, że roztwory róż-

nych, przez rodniki alkoholowe *N*-podstawionych tiouretanów celulozy w innych rozpuszczalnikach, np. w organicznych zasadach o budowie acyklicznej, cyklicznej lub heterocyklicznej, dają się znakomicie przerabiać na materje sztuczne bądźto przez zwykłe suszenie, bądźto przez działanie odpowiednich środków strącających. Pod względem przezroczystości, połysku, miękkości, giętkości i odporności na działanie wody powyższe sztuczne materje są równe albo mało się różnią od sztucznych materij, otrzymanych z pochodnych celulozy, rozpuszczonych w organicznych rozpuszczalnikach (np. estrach kwasów tłuszczowych, eterach).

Obecny wynalazek podaje po raz pierwszy sposób, umożliwiający wytwarzanie sztucznych materij z dużego rzędu ciał, wchodzących w skład tej samej grupy związków celulozy, zapomocą dwóch zupełnie odrębnych metod, z których jedna nadawała się dotychczas tylko dla pochodnych celulozy, rozpuszczalnych w alkaliach, druga—dla pochodnych celulozy, rozpuszczalnych w rozpuszczalnikach lotnych, a mianowicie: pierwsza metoda polega na wydzieleniu z wodnych alkalicznych roztworów, a druga—na wysuszeniu lub strącaniu z roztworów w lotnych rozpuszczalnikach.

Materiały wyjściowe (dla niniejszego sposobu wytwarzania mogą być sporządzone według sposobu, opisanego w wynalazku jednocześnie zgłoszonym. Według tego sposobu otrzymuje się je przez działanie na kwasy celulozoksantogeno-tłuszczowe (to znaczy produkty reakcji kwasów celulozoksantogenowych względnie celulozoksantogenianów z kwasami jednochlorowco-tłuszczowymi) lub na ich sole takich związków, w których przynajmniej jeden atom wodoru amonijaku zastąpiony jest przez alifatyczny lub aromatyczny rodnik alkoholowy i które posiadają przynajmniej jeden zdolny do zamiany atom wodoru amonijaku. Przy sposobie, opisanym w tem zgłoszeniu, moż-

na użyć, jako materiał wyjściowy, ksantogeniany względnie kwasy ksantogeno-tłuszczowe celulozy samej, albo jej produktów zamiennych lub pochodnych tak, że, w zależności od materiału wyjściowego, powstają przez rodniki alkoholowe *N*-podstawione tiouretany samej celulozy, względnie —jej produktów zamiennych lub też pochodnych. Z tego powodu należy rozumieć przez określenie *N*-podstawione tiouretany celulozy takie związki samej celulozy lub wszystkich ciał grupy celulozy, które się nadają do ich wytworzenia.

Praktyczne wykonanie obu poprzednio wskazanych przykładów wykonawczych niniejszego sposobu jest bardzo proste.

Pierwszy przykład wykonawczy polega na rozpuszczeniu w wodnym roztworze alkalicznym *N*-podstawionego przez rodnik alkoholowy tiouretanu celulozy i przerobieniu na pożądaną sztuczną materję roztworu lub pasty samych przez się lub zmieszanych z jednym ewentualnie kilkoma środkami zmiękczejacemi względnie z innym w wodzie lub alkaliach rozpuszczalnym koloidem albo też z dodatkiem ciała dodatkowego albo barwników lub pigmentu przez suszenie lub parowanie, albo suszenie i parowanie, albo oddziaływanie środkiem strącającym w stanie płynnym, gazowym lub w kształcie oparów.

Pierwszy sposób (zwykłe suszenie) jest wynikiem spostrzeżenia, że pozostałości, po wysuszeniu roztworów większości przez rodniki alkoholowe *N*-podstawionych tiouretanów celulozy, rozpuszczonych w rozcienionych wodnych roztworach alkalicznych (np. warstwy, błonki, płyty), dają się wymyć wodą, nawet jeżeli suszenie odbywało się przy stosunkowo niskiej temperaturze (np. 30°C). Na wysuszone produkty przed przemyciem można działać środkiem strącającym, jak np. kwasem lub podobnym związkiem.

Bardzo dogodnym jest też drugi sposób, polegający na traktowaniu wytworzo-

nych alkalicznych roztworów środkami zestalającymi z tego względu, że jest bardzo duży wybór środków strącających. Już nawet bardzo słabe kwasy, jak kwas węglowy, octowy i podobne kwasy, sole, alkohole, garbniki, formalina wywołują zestalenie roztworów *N*-podstawionych tiouretanów celulozy przez rodniki alkoholowe. Otrzymane koagulowane produkty przemawia się i suszy w zwykły sposób.

Stwierdzono, że można nadać, względnie powiększyć miękkość sztucznych materij, otrzymanych z wodnych alkalicznych roztworów, *N*-podstawionych tiouretanów celulozy przez rodniki alkoholowe przez poddanie ich na krótszy lub dłuższy przeciąg czasu działaniu odpowiednich lotnych rozpuszczalników, np. pirydyny w stanie płynnym albo parowym.

Można działać na gotowe sztuczne materje środkami rozmiękczającymi, jak gliceryną, cukrem, syropem, olejem tureckim, mydłem i tym podobnymi. Zmiękczenie wykonywa się przez kąpiel, nasycanie, wspryskiwanie lub nacieranie powyższymi środkami rozmiękczającymi albo ich roztworami.

Wodne alkaliczne roztwory lub pasty *N*-podstawionych tiouretanów celulozy przez rodniki alkoholowe mogą być przerabiane wspólnie z następującymi koloidami i środkami zmiękczającymi, jak: wodżian lub hydroceluloza, rozpuszczalna w alkaliach, surowa lub w jakikolwiek znany sposób oczyszczona wiskoza (ksantogenian-celuloza), ciała białkowe, proteidy, klej (żelatyna), amyloid, skrobia lub ciała o charakterze skrobiowym, dekstryna, żywice (guma arabska, tragant, klej buraczany i podobne ciała), ciała pektynowe, tragasol, żywice, rozpuszczalne w alkaliach, produkty kondensacji fenoli, aromatycznych aminów lub też moczników z aldehydami o charakterze żywic, szelaki, gliceryna, digliceryna, wielogliceryna, glikole, rodzaje cukrów i syropy, mydła, tłuszcze, związki amonowe,

względnie alkaliczne sulfokwasów tłuszczowych, jak olej turecki i t. d.

Z powodu swego koloidalnego charakteru można roztwory te mieszać z nierozpuszczalnymi w wodzie koloidami, względnie z ciałami rozmiękczającymi i tworzyć w ten sposób emulsje lub zawiesiny wcale lub trudno oddzielające się. Ich roztwory względnie pasty znoszą więc dodatki takich ciał, jak kauczuk, gutaperka, balata, tłuszcze, oleje schłające i mieschnące, sole metalowe kwasów tłuszczowych i tym podobne.

Drugi przykład wykonawczy niniejszego sposobu polega na wysuszeniu lub strąceniu odpowiednimi środkami, po doprowadzeniu do pożądanej formy roztworu lub pasty, przez rodnik alkoholowy *N*-podstawionego tiouretanu celulozy w lotnym rozpuszczalniku, np. w pierwszorzędowym, drugorzędowym lub trzeciorzędowym aromatycznym lub alifatycznym aminie, wielowartościowym aminie lub pirydynie albo innym związku grupy pirydynowej, najlepiej w obecności małej ilości wody lub w wodnym roztworze amoniaku.

Wysuszenie, ewentualnie strącenie można też wykonać po zmieszaniu wymienionego zestawu z koloidem albo z ciałem zmiękczającym, środkiem wypełniającym, barwnikiem lub pigmentem. Błonki, warstwy, płyty, masy plastyczne i podobne sztuczne substancje, otrzymane przez wysuszenie powyższych roztworów (przy nieobecności środków dodatkowych pigmentów), są przezroczyste, błyszczące i miękkie. Znamienną jest ich odporność względem wody. Niektóre przez rodniki alkoholowe *N*-podstawione tiouretany celulozy zestalając się tworzą sztuczne materje, które pod względem odporności na działanie wody bardzo mało lub wcale nie ustępują niektórym estrom tłuszczowym lub eterom celulozy.

Sztuczne materje, powstałe przez oddzielenie z roztworów w organicznych rozpuszczalnikach (można w tych wypadkach użyć mniej lotne rozpuszczalniki, np. alkil-

anilinę, alkilotoluidynę lub samą anilinę), są podobne do otrzymanych przez strącenie z wodnych alkalicznych roztworów.

Do roztworów tiouretanów celulozy, *N*-podstawionych przez rodnik alkoholowy, przeznaczonych do wysuszenia lub strącenia, można dodać środki rozmiękczające np. kamforę albo zastępujące ją substancje, oleje, np. lniany, rycynowy, estry kwasu fosforowego i fenoli lub tym podobne. Można je też łączyć z innymi, w wodzie nierozpuszczalnymi koloïdami, jak alkilo- lub aralkilo eterami celulozy, kauczuku, gutaperki i tak dalej.

Ponieważ sposób umożliwia wytwarzanie sztucznych substancji z jednej strony przez wydzielenie z wodnych alkalicznych roztworów, a z drugiej strony—przez wyparowanie roztworów w lotnych rozpuszczalnikach—ilość sztucznych materij mogących być wytworzonymi ze związków tiouretanów celulozy *N*-podstawionych przez rodnik alkoholowy staje się bardzo znaczną.

Materje te nadają się na przykład do następujących celów: do wytwarzania wszelkiego rodzaju mas plastycznych, mogących służyć do zastąpienia celuloïdu, rogu, ebonitu, kości słoniowej, szkła, sztyfłkretu, drzewa i temu podobnych, do wytwarzania powłok, do wytwarzania udoskonalonych żywic i zastępczych substancji, błonek (filmów), sztucznych nici, specjalnie sztucznego jedwabiu, klejów, kitów, walców drukarskich, mas hektograficznych i tym podobnych, apretur i powłok wszelkiego rodzaju, a mianowicie apretury, tkanin włóknistych i włókien, apreturowania i klejenia papieru, sklejanía włókien i do wytwarzania materiałów nieprzemakalnych, sukna woskowego i zastępczych substancji, sztucznej skóry na materiałach włókienniczych, papierowych i na runie, linoleum i wszelkiego rodzaju pokryć do podłóg, mas, izolujących, elektryczność, do wytwarzania nieprzemakalnego i przezroczystego papieru

(Diaphanien i tym podobnych), tapet nieprzemakalnych, wkładek pościelowych, płótna kalkowego, introligatorskiego i t. d.

Pod wyrazem „sztuczne materje“, użytym w niniejszym opisie i zastrzeżeniach, trzeba rozumieć wszystkie wyżej wymienione sztuczne materiały.

Trzecia droga do wytwarzania sztucznych materij według niniejszego sposobu polega na doprowadzeniu do formy technicznego wytworu produktu, otrzymanego przez działanie kwasu jednochlorowcotłuszczowego na kwas celulozoksantogenowy, względnie na celulozoksantogenian (wiskozę), a więc kwas celulozoksantogenotłuszczowy, względnie na mieszaninę, zawierającą kwas celulozoksantogenotłuszczowy. Następnie powyższy produkt techniczny przerabia się środkami, przeprowadzającymi kwas celulozoksantogenotłuszczowy w tiouretan z *N*-podstawionym rodnikiem alkoholowym.

Przykład I. W celu otrzymania filmów przerabia się w znany sposób przez suszenie i następne odłączenie od podłoża, rozlewając na odpowiednich stołach lub zapomocą odpowiednich maszyn rozlewniczych 6—10%-owy roztwór rozpuszczalnego w alkaliach fenylotiouretanu (celulozoksantogenanilidu), tolylotiouretanu, ksylilotiouretanu lub etylotiouretanu w 1—10%-ej sodzie żrącej. Następnie otrzymane filmy przemyciwa i suszy się lub obrabia roztworem kwasu, względnie soli, przemyciwa i suszy.

Przykład II. Roztwór użyty w przykładzie I wtłacza się przez nasadkę ze szczeliną w jeden z następujących płynów: 10—20% kwas siarkowy, 25% kwas octowy, 20—30% roztwór chlorku amonowego, 20% roztwór taniny, 40% formalinę lub wszelką inną w technice wiskozy znaną kapiel strącającą, zawierającą kwas, sól i substancję organiczną, jak np. cukier. Zestalony film należy dobrze przemycić wodą i suszyć. Można podzielać na taśmę filmową przed lub po suszeniu dla nadania jej większej

miękkości 10% wodnym roztworem gliceryny.

Filmy, otrzymane powyższymi dwoma sposobami, można następnie podgrzać lub parować.

Przykład III. Filmy, otrzymane według przykładu 1 lub 2, można przeprowadzić przez wodny roztwór pirydyny lub można je trzymać w zamkniętej przestrzeni przez kilka godzin nad wodnym roztworem pirydyny.

Przykład IV. 100 cz. wag. rozpuszczalnego w wodnej pirydynie celulozoksantogenoanilidu lub toluidu rozpuszcza się w 80—90 cz. wag. 70%-go roztworu wodnego pirydyny. Powyższy roztwór przetwarzają się na filmy, rozlewając go na odpowiednich stołach lub zapomocą odpowiednich maszyn rozlewniczych, następnie suszy się i odłącza od podłoża.

Przykład V. Wykonanie różni się od wykonania według przykładu IV tylko przez dodanie do roztworu środka zmiękczonego, np. 10% o-trikresolfosforanu, kamfory lub oleju rycynowego.

Przykład VI. Rozpuszczalny w alkaliach kwas ksantogenooctowy w 1/2% roztworze aniliny przetwarzają się na filmy przez wysuszenie. Film taki następnie kładzie się do 3%-go wodnego lub mocniejszego alkoholowego roztworu aniliny, gdzie pozostaje 24 godziny. Następnie suszy się lub przemycia i znów suszy.

Przykład VII. W celu otrzymania sztucznych nitok specjalnie sztucznego jedwabiu i sztucznych włosów, przygotowany, jak w przykładzie I, roztwór celulozoksantogenoanilidu lub celulozoksantogenotoluidu przeciska się lub przepuszcza przez cienkie dysze do kąpielii strącającej, stosownie do przykładu II. Otrzymaną nitkę należy dobrze przepłukać wodą i suszyć. Gotową nitkę przeprowadza się przez wodny roztwór pirydyny lub poddaje się ją działaniu pary pirydyny w zamkniętej przestrzeni.

Przykład VIII. Przędzie się na sztuczne

nitki mieszaninę 50 cz. wag. wiskozy (otrzymanej zwykłym sposobem), zawierającej w 100 cz. wag. 8—12 cz. wag. celulozy z 50 cz. wag. roztworu celulozoksantogenoanilidu lub toluidu, otrzymanego, jak w przykładzie I w wodnym roztworze alkalicznym.

Przykład IX. 6—8%-wy roztwór celulozoksantogenoanilidu lub toluidu w 1—5%-ym ługu sodowym przepuszcza się przez drobne dysze. Występującą nitkę suszy się na gorącym powietrzu, następnie przemycia i suszy.

Nitki, otrzymane sposobami w przykładach VII, VIII i IX, można następnie ogrzać lub poddać parowaniu.

Przykład X. Roztwory celulozoksantogenoanilidu lub toluidu w pirydynie, jak w przykładzie IV, przepuszcza się przez drobne dysze albo otwory. Występujące nitki suszy się albo przeprowadza przez odpowiednią kąpiel strącającą np. roztwór soli. Po przemyciu poddaje się produkt otrzymany suszeniu.

W celu otrzymania mas plastycznych roztwór celulozoksantogenoanilidu lub toluidu w pirydynie, jak w przykładzie IV, przerabia się na celuloid, mieszając je z ciałami, wywołującymi plastyczność, jak np. kamforą, o-trikresolfosforanem, albo tym podobnymi związkami w obecności albo bez barwników albo pigmentów przez wygniatanie w próżni pigmentów następnie walcowanie w wygładnikach i prasowanie w prasie.

Przy apreturowaniu materiałów włókienniczych tkanina, np. bawełniana; powleka się jeden, względnie kilka razy, na odpowiednich maszynach, np. do impregnowania (Pradding- i Spreadingmaschinen) roztworem celulozoksantogenoanilidu lub toluidu, stosownie do przykładu I, albo mieszaniną z ciałami dodatkowymi, jak kaolinem, białą cynkową, talkiem lub ciałami zmiękcżającymi, jak gliceryną, olejem tureckim (przy większej ilości warstw wskazaniem jest każdorazowo suszenie po nało-

zeniu każdej warstwy). Po suszeniu materiału poddaje się parowaniu i albo go się przemywa i suszy lub wprowadza go się do kąpieli strącającej, stosownie do przykładu II i następnie przemywa i suszy. Przed lub po ostatecznem wysuszeniu można podzielać na materiał środkami zmiękczającym, np. roztworem mydła, oleju tureckiego lub wodnym roztworem gliceryny.

Gotowy produkt można przeprowadzić przez kąpiel pirydynową lub poddać go działaniu pirydyny w stanie pary.

Apreturowane, względnie powleczone materiały w stanie gotowym można prasować lub kaalndrować lub przez działanie walców rowkowanych ewentualnie zaopatrzonych we wzory prasować, wytwarzać na nim wzory lub nadawać im połysk.

W celu otrzymania skóry sztucznej opisany w przykładzie IV roztwór celulozoksantogeno-anilidu lub -toluidu w pirydynie miesza się z 5—8% (licząc na ilość rozpuszczalnika) oleju rycynowego lub o-trikresylfosforanu i w danym wypadku dodaje się pigment np. sadzę, lak barwiący albo odpowiedni barwnik. Masą tą powleka się tkaninę jeden albo kilka razy. Wysuszoną sztuczną skórę walcuje się, a w razie życzenia, zaopatruje się przez wytłaczanie w groszek.

Przy wyrobie płótna introligatorskiego luźny materiał tkacki np. kaaliko powleka się przygotowanym podług przykładu I roztworem celulozoksantogeno-anilidu lub -toluidu w sodzie kaustycznej zmieszanym, w razie potrzeby, z bielą cynkową, kaolinem, sadzami, mialko mieloną młką, jeden lub kilka razy, aż do całkowitego wypełnienia otworów w tkaninie. Przy powlekanu kilkakrotnem suszy się po nałożeniu każdej warstwy. Materiał można poddać działaniu kaalndrów na gorąco lub zimno po nałożeniu każdej warstwy albo po nałożeniu końcowej warstwy. Powleczony lub zapełniony materiał przemywa się po wysuszeniu lub przeprowadza się go przez kąpiel strącają-

cą stosownie do przykładu II, następnie przemywa i suszy.

Gotowemu płótnu introligatorskiemu można nadać dowolne wzory, zaopatrzyć go w groszek lub połysk przez prasowanie między płytami, kaalndrowanie lub przeprowadzanie między walcami, zaopatrzonymi we wzory.

Do celów drukowania tkanin 100 cz. wag. celulozoksantogeno-anilidu lub -toluidu, jak w przykładzie I, miesza się z 6—10 cz. wag. mialko zmielonej młki lub 4 cz. wag. sadzy lampowej albo 8—10 cz. wag. bieli cynkowej i, w danym razie, po uprzedniem zmieleniu na młynku do rozcierania farb drukuje się za pomocą walców tłocznych na tkaninę barwełnianą. Drukowana i suszona tkanina przemywa się po uprzedniem krótkiem poddaniu parowaniu albo oddziaływa się kąpielą strącającą, jak w przykładzie II, a następnie przemywa i suszeniu.

Wyrażenie „tiouretany *N*-podstawione przez rodniki alkoholowe” oznacza się tiouretany (estry kwasu tiokarbamidowego, amidy ksantogenu) celulozy względnie produkty zamienne celulozy lub jej pochodne, w których przynajmniej jeden atom wodoru grupy amidowej jest zastąpiony przez rodnik alkoholowy. Są to więc produkty, które się otrzymuje np. przez działanie związków pochodnych amonjakalnych, w których przynajmniej jeden atom wodoru jest zastąpiony przez rodnik alkoholowy na substancje, względnie mieszaniny reakcyjne, otrzymywane przez działanie kwasu jednochlorowcołuszczowego na kwas celulozoksantogenowy ewentualnie celulozoksantogenian (wiskozę).

Wyraz „arylotiounetan” oznacza tiouretan celulozy, w którym jeden atom wodoru grupy amidowej jest zastąpiony przez grupę arylową. Jest to więc np. produkt działania pierwszorzędowej lub drugorzędowej aryloaminy na kwas celulozoksantogenołuszczowy.

Wyraz „celulozoksantogenoanilid” ozna-

cza tiouretan celulozy, w którym jeden atom wodoru grupy amidowej jest zastąpiony rodnikiem fenylowym, a więc np. produkt działania aniliny na kwas celulozoksantogeno-tłuszczowy.

### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania sztucznych materij, znamienny tem, że stosuje się tiouretany celulozy, w których przynajmniej jeden atom wodoru grupy amidowej jest zastąpiony przez rodnik alkoholowy.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że alkaliczny wodny roztwór tiouretanu celulozy przeprowadza się w stan materji sztucznej i następnie traktuje się go środkiem strącającym.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że roztwór tiouretanu celulozy w lotnym rozpuszczalniku przeprowadza się w materję sztuczną i poddaje suszeniu.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że miesza się tiouretan celulozy lub jego roztwory z innym koloïdem, środkiem zmiękcującym lub powodującym elastyczność, ciałami barwiącemi lub dodatkowemi, organicznemi lub nieorganicznemi pigmentami albo z dwoma lub kilkoma z tych ciał.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tem, że produkt poddaje się parowaniu albo ogrzewaniu.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tem, że produkt przemycwa się i suszy.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tem, że jako tiouretanu celulozy używa się celulozoarylotiouretanu np. celulozofenyltiouretan (celulozoksantogenanilid).

Leon Lilienfeld.  
Zastępca: M. Prokman,  
rzecznik patentowy.