

5 marca 1928 r.

URZĄD PATENTOWY



C086 15/06

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 6810.

Kl. 12 o 6.

Leon Lilienfeld
(Wiedeń, Austria).

Sposób wytwarzania pochodnych celulozy.

Zgłoszono 26 września 1925 r.

Udzielono 24 stycznia 1927 r.

Pierwszeństwo: 11 października 1924 r. (Austria).

Według niniejszego wynalazku powstają nowe związki celulozy przez oddziaływanie na sole N — podstawionych albo niepodstawionych tiouretanów (estry kwasu tiokarbamidowego, względnie ksantogenoamidu) celulozy albo N—podstawione albo niepodstawione tiouretany celulozy w obecności zasadowych substancji, szczególnie alkaliów, estrów kwasów nieorganicznych.

Produkty, otrzymywane według wynalazku, wykazują w zależności od warunków pracy, a szczególnie od jakości i użytej ilości estrów kwasów nieorganicznych, rozmaite własności. Dla wyjaśnienia opisano poniżej własności kilku kategorii nowego związku celulozy, które szczególnie różnią się własnościami swymi, a szczególnie —

warunkami rozpuszczalności. Do pierwszej kategorii należą także związki, które rozpuszczają się tylko w zasadowych rozpuszczalnikach, jak wodne alkalia, wodny roztwór pirydyny, wodne roztwory organicznych aminów i tym podobne. Do drugiej kategorii należą takie ciała, które rozpuszczają się nie tylko w wodnych roztworach alkalicznych i w wodnych roztworach zasad organicznych, ale, prócz tego i w innych organicznych rozpuszczalnikach, jak np. w mocnym kwasie octowym, wodnym alkoholu i tym podobnych. Wreszcie, trzecia kategoria obejmuje ciała, które są nierozpuszczalne w wodnych roztworach alkalicznych, natomiast rozpuszczają się w bardzo dużej ilości rozpuszczalników orga-

nicznych. Wszystkie te kategorie mają tę wspólną własność, że są nierozpuszczalne w wodzie przy wszelkich temperaturach.

Roztwory nowych pochodnych celulozy dają się przerabiać przez wysuszenie, strącanie, względnie koagulowanie za pomocą odpowiednich środków na bardzo cenne produkty techniczne, np. plastyczne masy wszelkiego rodzaju, które mogą służyć do zastąpienia celulozoidu, rogu, ebonitu, kości słoniowej, szkła, skorupy żółwiej, drzewa i t. d.; dalej, mogą być z nich wytwarzane lakiery, filmy fotograficzne, sztuczne nici i tkaniny, szczególnie jedwab sztuczny, kleidła i kity, środki do wykańczalni i powłoki wszelkiego rodzaju, papier, skóry i tym podobne, nieprzemakalne materiały, substancje, zastępujące ceratę i płótno noliwione, elektryczne izolatory, płótno introligatorskie i t. d. Wyrażenie „sztuczne masy” obejmuje w opisie i zastrzeżeniach wszystkie powyżej wyliczone substancje.

Przy wytwarzaniu nowych związków celulozy mogą warunki pracy ulegać zmianom w szerokich granicach i z tego względu wynalazek nie może być ograniczony opisaniami poniżej przykładami jego wykonania.

Do wykonania sposobu zostaje np. N. podstawiony tiouretan celulozy albo produktu przemiany albo pochodnej celulozy (wytworzony np. według patentu Nr 5196) albo niepodstawiony tiouretan w stanie surowym albo oczyszczonym według dowolnej metody przeprowadzony w sól (np. sól srebrową przez zadanie amonjakałnego roztworu, rozpuszczalnego w amonjaku podstawionego albo niepodstawionego tiouretanu amonjakałnym roztworem azotanu srebra) i sól ta zostaje traktowana estrem alkylowym, aralkyłowym albo aryłowym kwasu nieorganicznego na zimno albo na gorąco.

Gdy materiałem wejściowym jest sól alkaliczna, to postępuje się w ten sposób,

że odpowiedni tiouretan rozpuszcza się w roztworze alkalicznym i działa na roztwór nieorganicznym estrem. Albo też do odpowiedniego tiouretanu dodaje się alkalia w stanie stałym, najlepiej sproszkowane albo w postaci mocnego ługu (np. 25 — 50%) albo w postaci mieszaniny stałego potasu żrącego z nasyconym ługiem alkalicznym w mieszarce, a następnie mieszaninę rozciera się albo ugniata np. w młynku.

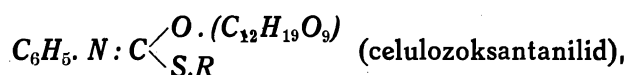
Alkalja mogą być użyte w obliczonej ilości albo w nadmiarze (w stosunku do tiouretanu albo do estrów kwasu nieorganicznego).

Jako estry kwasów nieorganicznych są brane w rachubę przy niniejszym sposobie estry chlorowcowe (chlorowcoalkyle, chlorowco - aralkyle, chlorowco - aryłe, estry kwasu siarkowego, fosforowego i t. d.). Estry mogą być użyte w stanie nierozcieńczonym odpowiednimi rozpuszczalnikami np. benzyną, benzołem albo tym podobnymi. Oddzielenie ostatecznego produktu reakcji może być wykonane np. w ten sposób, że ostateczny wydzielony produkt poddaje się cedzeniu, filtrowaniu, odwirowaniu, wymywa wodą i suszy, a następnie, po ewentualnem wydzieleniu głównej masy wody do mycia przez wyciskanie, odwirowanie albo tym podobne czynności rozpuszcza się i stosuje do celów technicznych albo przedtem jeszcze suszy. Osady można również przed albo po przemyciu traktować rozcieńczonym kwasem, np. 5%-ym kwasem siarkowym i następnie przemycić i suszyć.

Gdy do reakcji użyto substancję nie w roztworze, to można oddzielenie ostatecznego produktu przeprowadzić w ten sposób, że po ukończonej reakcji mieszaninę reakcyjną zadaje się zimną albo gorącą wodą i pozostały przytem nierozpuszczony produkt ostateczny zbiera się na filtr, wirówkę albo tym podobne urządzenia i przemyci zimną albo gorącą wodą. Dalsze postępowanie jest takie same, jak poprzednio.

Ze względu na sposób wytwarzania się powinny nowe związki celulozy być estrami N-podstawionych albo niepodstawionych

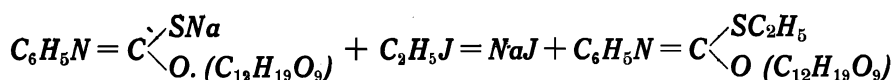
tiouretanów celulozy, względnie N-podstawionego kwasu imidotiolkarbonowego mniej więcej następującego typu:



w którym *R* przedstawia wprowadzony do reakcji rodnik alkylowy, aralkylowy albo aryłowy. Wyniki analizy pozwalają przypuszczać, że w pewnych wypadkach obok reakcji głównej ma miejsce reakcja uboczna, przy której wolne atomy grupy hydroksylowej składników celulozy zostają za-

stapione przez grupy alkylowe, aralkylowe, względnie aryłowe.

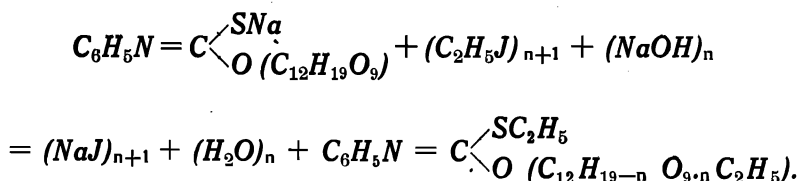
Reakcja przebiega prawdopodobnie pomiędzy N-podstawionymi celulozotiouretanami i nieorganicznymi estrami według następujących równań, których np. sól sodowa celulozoksantanilidu i jodek etylowy wchodzi w reakcję.



celulozoksantanilid

ester celulozoksantanilidoetylowy (ester fenylimidotiolkarbonowego kwasu)

albo



Przykład I. 100 części wagowych wytworzonego według przykładów I albo III (w ostatnim wypadku bez zubożniania wiskozy albo mieszaniny reakcyjnej), podanych w patencie Nr 5196, fenylo albo tolylotiouretanu rozpuszcza się w 4900 częściach wagowych 10%-owego ługu sodowego i ten, w razie potrzeby, przefiltrowany albo przecedzony roztwór zadaje się 600—1000 częściami wagowymi siarczanu dwuetylowego, mieszając albo wstrząsając. Po ½ — 1 godz. wydzielił się produkt ostateczny. Produkt ten natychmiast albo po pozostawieniu w spokoju w przeciągu około godziny oddziela się przez filtrowanie, cedzenie, odwirowanie albo dekantowanie

od ługu macierzystego i przemywa się do zaniku odczynu alkalicznego, poczem zadaje się go 1—10%-ym kwasem siarkowym, znów przefiltrowuje albo odwirowuje, wymywa z kwasu siarkowego i suszy w przestrzeni o rozrzedzonym powietrzu albo na powietrzu.

Po osuszeniu i rozdrobnieniu produkt przedstawia się w postaci mniej lub więcej drobnego, piaskowatego albo kłaczkowatego proszku, rozpuszczającego się w następujących rozpuszczalnikach, a mianowicie: w 96%-ym alkoholu, mieszaninie alkoholo-wo-eterowej (np. 2 : 1), acetonie, szczególnie w obecności minimalnych ilości wody, w mieszaninie ligroiny i alkoholu (np., 1 : 1

albo 1:2), w chloroformie, mieszaninie alkoholu i chloroformu, czterochloru węgla, zmieszany z alkoholem, octanie metylowym, alkoholu metylowym, w mieszaninie alkoholu i octanu metylowego, mieszaninie alkoholu metylowego i chloroformu, mieszaninie benzolu i alkoholu, kwasie octowym lodowatym, mieszaninie dwuetyloaniliny i alkoholu, chinolinie, α -dwuchlorohydrynie, mieszaninie czterochloroetanu i alkoholu, mieszaninie nitrometanu i alkoholu, mieszaninie dwuchloru acetyleny i alkoholu, pirydynie, mieszaninie octanu amylowego i alkoholu, etylenochlorohydrynie, benzylo alkoholu, w dwubenzylaoeterze, alkoholu alylowym, acetyloacetenie, eugenolu, mleczanie etylowym, epichlorohydrynie, o-chlorofenolu i t. d. Roztwory otrzy-

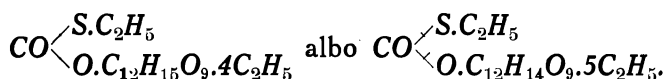
manego produktu w lotnych rozpuszczalnikach np. mieszaninie benzolu i alkoholu etylowego albo mieszaninie alkoholu metylowego i octanu metylowego albo chloroformu i alkoholu i tym podobnych związków dają się same przez się albo, będąc zmieszane ze środkami, powodującymi plastyczność, jak kamfora, ester fenolowy kwasu octowego np. trójfenylofosforan albo trójkrezylofosforan albo tym podobne przerabiać na filmy, nici sztuczne i wogóle wszystkie powyżej wymienione produkty zapomocą odpędzania rozpuszczalnika albo strącania zapomocą odpowiednich środków, jak woda, roztwory soli albo tym podobne.

Wyniki analizy przedstawiają następujące liczby:

obliczono dla	albo dla	znaleziono
$C_6H_5.N = C \begin{matrix} \swarrow O(C_{12}H_{18}O_9.C_2H_5) \\ \searrow S.C_2H_5 \end{matrix}$ $= C_{23}H_{33}NSO_{10}$	$C_6H_5.N = C \begin{matrix} \swarrow O.(C_{12}H_{17}O_9.2C_2H_5) \\ \searrow S.C_2H_5 \end{matrix}$ $= C_{25}H_{37}NSO_{10}$	
C = 53,59%	55,25%	53,93%
H = 6,4 %	6,81%	7,22%
N = 2,71%	2,57%	2,35%
S = 6,21%	5,89%	6,23%

Jeżeli się przyjmie, że zawartość azotu należy przypisać zanieczyszczeniu, które nie zostało usunięte (co jest zresztą nieprawdopodobne, ponieważ ciała, oczyszczone przez 3—4-krotne rozpuszczanie w mieszaninie benzolo-alkoholowej (1:1) i strącanie eterem, wykazują prawie tę samą za-

wartość azotu), to poprzednio podane liczby analizy zgadzają się dosyć dobrze z objętym estrem etylowym celulozy kwasu tlenowęgłowego, w którego składniku celulozowym (stopień C_{12}) 4 albo 5 wodorów wodorotlenowych zostało zastąpionych przez grupy etylowe, a zatem z



Przykład II. 100 części fenyl- albo tolylo-tiouretanu, jak w przykładzie I, rozpuszcza się w 4900 częściach 1—3%-owego ługu sodowego. Roztwór zadaje się po ewentualnem uprzedniem filtrowaniu albo cedzeniu 200—250 częściami siarczanu dwuetylowego przy poruszaniu albo wstrząsa-

niu. Po $\frac{1}{2}$ —1 godz opada ostateczny produkt reakcji. Mieszanina reakcyjna zostaje następnie przerabiana w sposób, podany w przykładzie I. Ostateczny produkt rozpuszcza się w rozcieńczonym ługu alkalicznym np. w 10%-owym ługu sodowym, wodnym roztworze alkoholu, 60—80%-ym

kwasicie octowym, wodnym roztworze piry-
dyny i w wodnych roztworach zasad orga-
nicznych.

Przykład III. 100 wagowych części fe-
nylo- albo tolylo-tiouretanu, jak w przy-
kładzie I cytowanego wyżej zgłoszenia, roz-
puszcza się 4900 części wagowych 5—10%-
owego ługu sodowego i roztwór, w razie
potrzeby, po przefiltrowaniu albo przece-
dzeniu, ogrzewa się na łaźni wodnej do
40—50° C, poczem, wstrząsając albo mie-
szając, dodaje się 600—1000 cząstek wago-
wych siarczanu dwuetylowego. Już po pa-
ru minutach wydziela się ostateczny pro-
dukt reakcji. Mieszanina reakcyjna zostaje
natychmiast albo po dalszym ogrzewa-
niu w przeciągu kilku godzin do 50—60° C
przerobiona, jak w przykładzie I.

Produkt ostateczny wykazuje własności
i warunki rozpuszczalności, zbliżone do pro-
duktu, otrzymanego w przykładzie I. W
poprzednich przykładach można zamiast
5—10%-owego ługu sodowego używać sil-
niejszy ług np. 20—50%-owy. Można rów-
nież stosować stężone np. 20%-owe roz-
twory tiouretanu w słabym albo silnym łu-
gu sodowym. Przy używaniu bardziej stę-
żonych roztworów tiouretanów np. w 10—
20%-owym ługu sodowym otrzymuje się
produkty o takich samych własnościach,
jak według przykładu I, również i przy
mniejszych ilościach siarczanu dwuetylo-
wego.

Przykład IV. 100 części wagowych tiou-
retanu, wytworzonego według przykładu I,
wprowadza się do ugniatarki, miazdżarki,
młynka albo tym podobnego urządzenia,
które zostają chłodzone, poczem dodaje się
w małych porcjach 125 wagowych części
sproszkowanego ługu żrącego. Temperatu-
ra mieszaniny zostaje utrzymana przy 5—
10° C. Z chwilą, gdy masa stała się jedno-
lita, przerywa się ugniatanie, względnie
tarcie. Ostateczna waga masy wynosi 300—
320 części wagowych, to znaczy, że masa
wciągnęła 75—95 części wagowych wody

z powietrza (naturalnie, można i w ten
sposób postępować, że od początku stosu-
je się mieszaninę, składającą się ze 125
części wagowych sody żrącej z 75—95 czę-
ściami wagowymi wody i wykonywa się
ugniatanie bez dostępu powietrza).

Ostateczny produkt mieszaniny zostaje
natychmiast po zmieszaniu albo po pozo-
stawieniu przez pewien czas doprowadzo-
ny do autoklawu ruchomego albo posiada-
jącego przyrząd do mieszania, poczem za-
daje się 200 częściami wagowymi ochłodzo-
nego chlorku etylu, następnie autoklaw za-
myka się i ogrzewa tak, by temperatura
masy reakcyjnej po 1—4 godz wynosiła
95—100° C, przy której masa reakcyjną
ciągle się miesza lub porusza w przeciągu
6—15 godz.

Następnie ochłodzony autoklaw się o-
twiera i mieszaninę reakcyjną rozdrabnia
się, w razie potrzeby, gruntownie się wymy-
wa zimną albo gorącą wodą i przerabia
według przykładu I.

Ostateczny produkt posiada własności
i warunki rozpuszczalności, podobne do
produktu, opisanego w przykładzie I.

Przykład V. Sposób pracy taki, jak w
przykładzie IV, z tą jednak różnicą, że u-
żywa się tylko 80—100 części wagowych
sody żrącej i odpowiednio do tego 125—160
części wagowych chlorku etylu.

We wszystkich powyższych przykładach
może być użyty zamiast fenylo- albo toly-
lotiouretanu inny arylo-tiouretan albo aral-
kylo-tiouretan np. benzylo-tiouretan albo
alifatyczny tiouretan, np. jedno- albo dwu-
metylo- albo etylo-tiouretan albo niepod-
stawiony tiouretan.

Wyrażenie „N-podstawione albo niepod-
stawione tiouretany grupy celulozy” w opi-
sie i zastrzeżeniach oznacza tiouretany N-
alkylo- albo N-arylo- albo N-aralkylo-tiou-
retany grupy celulozy, których składnika-
mi celulozowymi są albo celuloza sama al-
bo produkty przemiany celulozy albo zwią-
zek celulozy np. te produkty, które otrzy-

muje się przy oddziaływaniu amoniaku albo takich związków, wyprowadzających się z amoniaku, w których przynajmniej jeden wodór amoniaku zastąpiony jest przez grupę alkoholową na kwasy celulozoksantogenotłuszczowe, t. j. na te produkty, które otrzymuje się przy łączeniu wiskozy z kwasami jednochlorowcotłuszczowymi.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania pochodnych celulozy, znamienny tem, że na sole, szczególnie sole alkaliczne tiouretanów grupy celulozowej albo N-podstawionych tiouretanów grupy celulozowej, działa się estrem kwasu nieorganicznego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że na tiouretany grupy celulozowej albo na sole takich tiouretanów albo N-podstawionych tiouretanów grupy celulozowej albo na ich sole działa się estrem kwasu nieorganicznego.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tem, że na wymienione w tem zastrzeżeniu związki oddziałują się w ten sposób estrem nieorganicznego kwasu w obecności alkaliów, że przynajmniej część alkaliów zostaje nierozpuszczona.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, znamienny tem, że na roztwory tiouretanów grupy celulozowej albo N-podstawionych tiouretanów grupy celulozowej w alkaliach działa się estrem kwasu nieorganicznego.

5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tem, że używa się roztwory alkaliczne w takich stężeniach, że przynajmniej część alkaliów pozostaje nierozpuszczona.

6. Sposób według zastrz. 1—5, znamienny tem, że na sól, szczególnie sól alkaliczną, arylotiouretanu grupy celulozowej działa się estrem kwasu nieorganicznego.

7. Sposób według zastrz. 1—6, znamienny tem, że na arylotiouretan grupy celulozowej albo na jego sól działa się estrem kwasu nieorganicznego w obecności alkaliów.

8. Sposób według zastrz. 1—7, znamienny tem, że na arylotiouretan grupy celulozowej albo na jego sól działa się estrem kwasu nieorganicznego w obecności alkaliów, z których przynajmniej część zostaje nierozpuszczona.

9. Sposób według zastrz. 1—8, znamienny tem, że na roztwór alkaliczny arylotiouretanu grupy celulozowej działa się estrem kwasu nieorganicznego.

10. Sposób według zastrz. 6—9, znamienny tem, że jako arylotiouretan grupy celulozowej używa się fenylotiouretan grupy celulozowej.

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