

Warszawa, 20 sierpnia 1937 r.

URZĄD PATENTOWY

CO8 b 3/24



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 25095.

Kl. 12 o, 6.

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

Sposób wytwarzania octanów celulozy lub innych estrów celulozy nadających się do bezpośredniego wyrobu produktów sztucznych.

Zgłoszono 29 grudnia 1932 r.

Udzielono 17 czerwca 1937 r.

Pierwszeństwo: 20 stycznia 1932 r. (Niemcy).

W patencie francuskim Nr 713 576 opisany jest sposób wyrobu jedwabiu sztucznego i innych produktów sztucznych nie z używanych dotychczas w tym celu dwuocetanów celulozy lub rozpuszczających się w acetonie octanów celulozy, lecz z pierwotnych produktów acetylowania celulozy, to jest z trójocetanów celulozy lub rozpuszczających się w chloroformie octanów celulozy, o ile te ostatnio wymienione octany otrzymuje się z zachowaniem budowy włóknistej i bez użycia katalizatorów oraz innych domieszek, które, jak kwas siarkowy, mogą pozostawać w produkcie acetylowania w postaci związanej powodując przez to stopniowy rozkład estrów. Pro-

dukty sztuczne, otrzymane z tego rodzaju octanów pierwotnych, posiadają przynajmniej taką samą trwałość, co produkty, otrzymane z rozpuszczalnych w acetonie octanów celulozy, i różnią się od nich pod wieloma względami, np. większą wytrzymałością, mniejszą wrażliwością na działanie wody, lepszymi zdolnościami izolacyjnymi w stosunku do ciepła i elektryczności i t. d.

Obecnie stwierdzono, że nie tracąc cennych własności produktów sztucznych, uzyskanych z takich octanów pierwotnych, otrzymanych zwłaszcza przy zachowaniu budowy włóknistej i bez używania kwasu siarkowego do ich wyrobu, można osiągnąć

pożądane do niektórych celów znaczne ulepszenie produktów, zwłaszcza pod względem giętkości, elastyczności i rozciągłości, jeżeli octany pierwotne przed przerobieniem ich na produkty sztuczne podda się słabemu zmydleniu środkami kwaśnymi, zwłaszcza rozcieńczonymi kwasami. Ten sam sposób postępowania może się również okazać korzystny w zastosowaniu do wytwarzania innych estrów celulozy lub mieszanych estrów celulozy.

Zmydlanie powinno następować tylko w nieznacznym stopniu, to znaczy zawartość kwasu w estrach musi być zmniejszona nie więcej niż o 5%, a więc np. przy acetylocelulozie o zawartości 62,3% kwasu octowego najwyżej do mniej więcej 57,3%; przy dalej postępującym zmydłaniu giną cenne właściwości estrów pierwotnych. Z drugiej strony w niektórych przypadkach wystarcza zmniejszenie zawartości kwasu w estrach celulozowych tylko o 1%, aby uzyskać dość znaczne zwiększenie się elastyczności i rozciągłości produktów sztucznych. Jak wskazują wartości zdobyte drogą doświadczalną i podane w przykładach, otrzymuje się według niniejszego sposobu produkty sztuczne posiadające w wysokim stopniu cenne w przemyśle właściwości.

W przeciwieństwie do znanych sposobów przeprowadzania trójocetanów celulozy lub rozpuszczalnych w chloroformie octanów celulozy w tak zwane dwuocetany celulozy lub rozpuszczalne w acetonie octany celulozy opisane traktowanie wtórne nie ma przy tym na celu lub za warunek zmiany rozpuszczalności estrów pierwotnych. Tak więc estry pierwotne, poddane tylko nieznacznemu działaniu czynników zmydlających, są przeciętnie podobne pod względem swych właściwości rozpuszczania się do samych produktów pierwotnych estryfikowania. Zwłaszcza częściowo zmydlone octany, otrzymane z prawdziwych i nieściętych

trójocetanów celulozy i różniące się od nich niższą, najwyżej o 5%, zawartością kwasu octowego, nie posiadają zdolności rozpuszczania się w acetonie wymaganej w praktyce od octanów wtórnych. Przy tym jednakowoż pewne estry mieszane, posiadające już na wstępie inne właściwości rozpuszczania się, mogą stać się rozpuszczalnymi w acetonie.

Przedmiotem więc niniejszego sposobu jest wyrób produktów sztucznych, np. jedwabiu sztucznego, błon, mas plastycznych, warstw pośrednich nierozpryskującego się szkła, laków lub podobnych wyrobów, z acetylocelulozy lub mieszanych estrów celulozy, które otrzymuje się jedynie przez nieznaczące zmydłanie izolowanych, zwłaszcza włóknistych estrów celulozy, otrzymanych bez użycia kwasu siarkowego. Estryfikowanie celulozy przeprowadza się najlepiej po dodaniu ciał takich, jak octan cykloheksanolowy, ester octowy albo też benzen, toluen, ligroina i t. d. lub mieszaniny tych substancji, w celu otrzymania budowy włóknistej materiału wyjściowego; częściowemu zmydleniu można jednak również poddać estry pierwotne, które następnie mogą służyć do wyrobu produktów sztucznych. W charakterze katalizatorów nadają się szczególnie nie tylko kwas nadchlorowy i jego sole oraz chlorek cynku, lecz również inne katalizatory, dające stałe estry pierwotne. Stosownie do rodzaju produktów sztucznych mogą one być wyrabiane z dodawaniem lub bez dodawania środków żelatynujących lub zmiękczających.

Przykład I. Trójocetan celulozy z zawartością kwasu octowego 62,3 — 62,5%, który otrzymano przez acetylowanie włókien bawełnianych z kwasem nadchlorowym jako katalizatorem przy utrzymaniu budowy włóknistej (patent francuski Nr 713 576), pozostawia się w temperaturze pokojowej z 15-krotną ilością 3-normalnego kwasu solnego. Po 18 godzinach działa-

nia otrzymuje się octan celulozy o zawartości kwasu octowego około 60,8%. Otrzymany octan celulozy po odwirowaniu płucze się i suszy. Otrzymany produkt rozpuszcza się w mieszaninie chlorku metylenu i alkoholu dając roztwór bezbarwny. Punkt zwęglania odpowiada temperaturze 250 — 270°C, to znaczy dopiero w tej temperaturze występuje słabe zabarwienie na żółto.

Błony, jedwabie sztuczne i podobne produkty wytworzone w znany sposób z otrzymanej acetylocelulozy są bardzo trwałe, a pod względem swej wytrzymałości, obojętności na działanie wody i zdolności izolacyjnej nie różnią się w praktyce od produktów sztucznych otrzymanych z octanów pierwotnych, przy czym wskutek następnego poddania ich łagodnemu działaniu środków zmydlających posiadają w wysokim stopniu zwiększoną giętkość, elastyczność i rozciągliwość. Otrzymane drogą doświadczalną wartości współczynnika wyboczenia, rozciągliwości i rozerwania błon wynoszą odpowiednio 160, 132 i 98 przy założeniu, że współczynnik wyboczenia, rozciągliwości i rozerwania odpowiednich błon, otrzymanych z materiału wyjściowego, to znaczy z trójoctanu celulozy, wynosi zasadniczo 100.

Przykład II. Włóknisty trójoctan celulozy o zawartości kwasu octowego 62,3 — 62,5%, otrzymany w obecności chlorku cynku w charakterze katalizatora, traktuje się w temperaturze 20°C mniej więcej 15-krotną ilością 1 — 1½ normalnego kwasu azotowego. Mniej więcej po 16 godzinach zawartość kwasu octowego w octanie spada do mniej więcej 61%. Odwirowany, wypłukany i wysuszony produkt przerabia się w znany sposób na produkt sztuczny. Błony posiadają współczynnik wyboczenia = 160 i rozciągliwości = 120, podczas gdy następne traktowanie octanu pierwotnego nie wpływa w praktyce na współczynnik rozerwania.

Przykład III. Włóknisty octan celulozy o zawartości 62,5% kwasu octowego zmydla się częściowo według przykładu I lub II przy nieco dłuższym działaniu kwasu, aż zawartość kwasu octowego spadnie do 59,5 — 60%. Ten sam wynik można otrzymać działając na octan pierwotny zwykłym kwasem nadchlorowym lub 60%-owym kwasem octowym, którego działanie można spotęgować przez podwyższenie temperatury lub dodanie małej ilości kwasu nadchlorowego. Produkt częściowego zmydlenia o zawartości mniej więcej 59,7% kwasu octowego daje błony, których właściwości mechaniczne przy założeniu, jak we wszystkich poprzednich przykładach, wartości 100 dla materiału wyjściowego, wyrażają się współczynnikami: wyboczenia = 198, rozciągliwości = 188 i rozerwania = 95.

Przykład IV. Włóknisty pierwotny produkt estryfikowania celulozy, który oprócz kwasu octowego zawiera również kwas walerianowy, przy całkowitej zawartości kwasu = 61,8% (liczonego za kwas octowy), i który może być otrzymany np. sposobem według patentu polskiego Nr 22 817, traktuje się 1½-normalnym kwasem azotowym w temperaturze 20° i przy ciągłym mieszaniu przez 20 godzin, przy czym zawartość kwasu spada do 57,8%. Mechaniczne właściwości błon, otrzymanych z przerobionego, wypłukanego i wysuszonego produktu, wyrażają się współczynnikami: wyboczenia = 210, rozciągliwości = 130 i wytrzymałości = 99.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania octanów celulozy lub innych estrów celulozy nadających się do bezpośredniego wyrobu produktów sztucznych, np. jedwabiu sztucznego, błon, mas plastycznych, warstw pośrednich nie rozpryskujących się tafli szklanych, lakierów i t. d., z prostych produktów estry-

fikacji celulozy, które zostają wytworzone bez użycia kwasu siarkowego jako katalizatora, ewentualnie przy użyciu kwasu nadchlorowego lub jego soli albo chlorku cynku, znamienny tym, że estry te w postaci stałej, zwłaszcza włóknistej, poddaje się łagodnemu zmydłaniu środkami kwaś-

nymi tak, aby ogólna zawartość kwasu w tych estrach spadła nie więcej niż o 5%.

C. F. Boehringer
& Söhne G. m. b. H.
Zastępca: Inż. Cz. Raczyński,
rzecznik patentowy.