

14 marca 1927 r.



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY C086 15/00

Nr 5196.

Kl. 12 o 6.

Leon Lilienfeld
(Wiedeń, Austrija).

Sposób wytwarzania nowych związków celulozy.

Zgłoszono 10 marca 1925 r.

Udzielono 16 czerwca 1926 r.

Pierwszeństwo: 4 kwietnia 1924 r. (Austrija).

Wykryto, że powstają nowe pochodne celulozy przy działaniu takich związków, wyprowadzających się z amonjaku, w których przynajmniej jeden atom wodoru amonjaku jest zastąpiony przez rodnik alkoholowy i które posiadają przynajmniej jeden atom wodoru amonjaku, dający się podstawić na takie produkty lub mieszaniny reakcyjne, które się otrzymuje przy działaniu kwasów jednochlorowcotłuszczowych na kwasy celulozoksantogenowe, względnie celulozoksantogenjany (wiskozę).

Nowe związki celulozy, stanowiące przedmiot niniejszego wynalazku, są w wodzie nierozpuszczalne lub małorozpuszczalne, w wodnych alkaliach — rozpuszczalne. Roztwory tych związków w alkaliach, przez

dodanie środków, zmniejszających stopień zasadowości (jak kwasy nieorganiczne lub organiczne, kwaśne sole, sole amonowe albo temu podobne), albo środki odciągające wodę (jak sole, alkohole, albo temu podobne) wydzielają osady, względnie koagulatory, które przy doprowadzeniu roztworu do odpowiedniego stanu, mogą być otrzymane w postaci przezroczystych stałych, giętkich ciał, np. nitek, filmów, płyt lub tym podobnych.

Nowe pochodne celulozy rozpuszczają się poza tem, w zależności od charakteru wprowadzonego do grupy amidowej rodnika alkoholowego i ich składników celulozowych, w związkach ziem alkalicznych, amonjaku i organicznych rozpuszczalnikach, względnie mieszaninach rozpuszczalników,

jak zasady (np. w niektórych pierwszo-, drugo-, trzeciorzędowych alifatycznych i aromatycznych aminach, w wielowartościowych aminach, w czwartorzędowych zasadach acyklicznej, cyklicznej lub heterocyklicznej budowy, w ciałach grupy guanidynowej i pirydynowej, w fenolach, siarczku węgla, w mieszaninach siarczku węgla z jedno- lub wielowartościowymi, chlorowcopochodnymi węglowodorów, w chlorowcohydrynach polialkoholi i wielu innych). Obecność małej ilości wody powiększa rozpuszczalność nowych związków celulozy. Ich roztwory w odpowiednich lotnych rozpuszczalnikach, np. wodnym roztworze pirydyny, wysychają na przezroczyste, giętkie produkty (jak filmy, warstwy, płyty lub tym podobne).

Nowe związki celulozy, wytworzone według niniejszego wynalazku, są po raz pierwszy otrzymanymi związkami celulozy, które dają się przetworzyć na techniczne produkty przez strącenie z alkalicznych roztworów, jako też przez wyparowanie ich lotnych rozpuszczalników. Otrzymane produkty przewyższają pod niektórymi względami, np. pod względem trwałości przy zetknięciu z wodą, produkty, otrzymywane z dotychczas znanych, rozpuszczalnych w alkaliach pochodnych celulozy.

Jak poprzednio podano, niniejszy sposób polega na oddziaływaniu na celulozoksantogenowe kwasy tłuszczowe, ich sole lub pochodne takich związków, wyprowadzających się z amonjaku, w których przynajmniej jeden atom wodoru amonjaku jest zastąpiony przez rodnik alkoholowy i które posiadają przynajmniej jeden atom wodoru amonjaku, dający się podstawić. Podkwasamocelulozoksantogenotłuszczowymi rozumie się w opisie i zastrzeżeniach takie produkty lub mieszaniny ciał reakcyjnych, które otrzymuje się przy działaniu kwasów jednochlorowcotłuszczowych, ich soli lub ich pochodnych na kwasy celulozoksantogenowe lub celulozoksantogenja-

ny. (Estry kwasu tioniolwęglowego celulozy albo sole tych estrów).

Znajdująca się w kwasach celulozoksantogenotłuszczowych reszta kwasu celulozoksantogenowego może posiadać, jako składnik celulozowy — celulozę, jako taką, jej produkt zamienny, albo nawet odpowiedni związek celulozowy.

Jako związki azotowe do niniejszego sposobu bierze się pod uwagę ciała alifatyczne i aromatyczne, w których przynajmniej jeden atom wodoru amonjaku jest zastąpiony przez alifatyczny lub aromatyczny rodnik alkoholowy i które posiadają przynajmniej jeszcze jeden atom wodoru amonjaku, dający się podstawić — w pierwszym rzędzie, organiczne pierwszo- i drugorzędowe aminy i hydraminy (zasady oksalkylowe). Związki azotowe można stosować w stanie wolnym lub w postaci soli albo pochodnych.

Warunki robocze mogą ulegać zmianom w dużych granicach. Z tego powodu wynalazek nie może być ograniczony szczegółami dalej podanych przykładów praktycznego jego wykonania.

Celulozoksantogenotłuszczowe kwasy dogodnie wytwarza się, np. według jednocześnie dołączonego zgłoszenia patentowego, w ten sposób, że działa się kwasem jednochlorowcotłuszczowym, jego solą lub pochodną bądź na celulozoksantogenowy kwas tłuszczowy, to znaczy związek alkaliczny estru kwasu tioniolwęglowego celulozy bez nadmiaru alkali (to znaczy na surową lub oczyszczoną wiskozę, zbojętnioną zapomocą słabego kwasu, lub nawet zakwaszoną), bądź na związek alkaliczny estru kwasu tioniolwęglowego celulozy z nadmiarem alkali (np. na surową lub oczyszczoną wiskozę o alkalicznej reakcji), bądźto na związek kwasu celulozoksantogenowego innym metalem (np. cynkiem lub temu podobnym).

Kwas celulozoksantogenowy, względnie celulozoksantogenjan można poddać dzia-

łaniu kwasu chlorowcotłuszczowego w roztworze stężonym lub rozcieńczonym, lub nawet w postaci pasty, albo w postaci produktu działania siarczku węgla na celulozę alkaliczną przed jej rozpuszczeniem. Kwas celulozoksantogenowy, względnie celulozoksantogenian (wiskozę) można przeprowadzić w celulozoksantogenowy kwas tłuszczowy albo w stanie surowym, lub oczyszczonym w jakimkolwiek znany sposób. Wszędzie, gdzie jest to dopuszczalne, mają wyrazy „wiskoza“, „kwas celulozoksantogenowy“, „celulozoksantogenian“, użyte w opisie i zastrzeżeniach, obejmować formy kwasów celulozoksantogenowych, względnie celulozoksantogenianów, wymienionych w niniejszym i poprzedzającym rozdziale.

Kwasy monochlorowcotłuszczowe, ich sole, lub pochodne mogą być użyte w ilości obliczonej, w ilości mniejszej od obliczonej, lub — z dowolną nadwyżką.

Reakcje między kwasem celulozoksantogenowym względnie celulozoksantogenianem, a kwasem chlorowcotłuszczowym z jednej strony, oraz — między celulozoksantogenowym kwasem tłuszczowym, a organicznym azotowym związkiem z drugiej strony, mogą się odbyć w dwóch oddzielnych przebiegach, które mogą być w jedną reakcję połączone. Można więc działać organicznym związkiem azotowym na oddzielony celulozoksantogenowy kwas tłuszczowy lub na surową, powstałą przy reakcji mieszaninę, lub też na tworzący się in statu nascendi celulozoksantogenowy kwas tłuszczowy. Innymi słowy, zasadę azotową można połączyć albo z oddzielnym kwasem celulozoksantogenotłuszczowym, względnie jego solą, lub z mieszaniną, w której jest zawarty, lub też z kwasem celulozoksantogenowym, względnie celulozoksantogenianem przed, podczas lub po dodaniu kwasu chlorowcotłuszczowego, jego soli, lub jego pochodnej.

Działanie kwasu celulozoksantogenotłuszczowego, względnie jego soli na organicz-

ny związek azotowy może się odbyć w obojętnym, alkalicznym lub kwaśnym roztworze. Można też działać aminem na celulozoksantogenowy kwas tłuszczowy w stanie stałym lub w stanie zawiesin (np. w alkoholu).

Reakcja odbywa się, w większości wypadków, już przy zwykłej temperaturze. Ogrzanie przyspiesza ją.

Zasady aminowe mogą być użyte w nadmiarze, lub w ilości obliczonej, lub też w ilościach mniejszych od obliczonej.

Powstanie nowego związku celulozy uwidoczni się, o ile praca zostaje wykonywana w roztworach i mieszanina reakcyjna nie zawiera substancji (np. dostatecznej ilości alkali) zdolnej rozpuścić ostateczny produkt, lub przeszkodzić jego wytworzeniu, przez wypadanie końcowego produktu, który przybiera formę sztywnych lub miękkich galaret, jeżeli roztwór kwasu celulozoksantogenowego lub celulozoksantogenianu, względnie celulozoksantogenowego kwasu tłuszczowego jest stężony i wcale nie jest lub jest mało kłócony, nabiera zaś formy subtelnych i gęstych osadów—jeżeli roztwór jest odpowiednio rozcieńczony i skłócany.

Oddzielenie ostatecznego produktu reakcji odbywa się np. w ten sposób, że oddziela się osady lub galarety (te ostatnie przy dłuższym pozostawieniu w spoczynku ściągają się i synaeretycznie oddzielają płyn) zapomocą filtrowania, cedzenia, wirowania lub t. p. czynności od ługu macierzystego i przemywa się je dobrze wodą. Ług macierzysty i woda, użyta do płókania, zawiera jako główny produkt poboczny reakcji odpowiedni organiczny kwas tlenohydroksytłuszczowy. Jeżeli ostateczny produkt wydziela się w postaci galarety lub brył, wskazane jest go rozdrobić przed przemyciem. Po przemyciu wodą dla usunięcia pobocznych produktów reakcji, które są w wodzie nierozpuszczalne lub trudno rozpuszczalne, wskazane jest przemycie

jak zasady (np. w niektórych pierwszo-, drugo-, trzeciorzędowych alifatycznych i aromatycznych aminach, w wielowartościowych aminach, w czwartorzędowych zasadach acyklicznej, cyklicznej lub heterocyklicznej budowy, w ciałach grupy guanidynowej i pirydynowej, w fenolach, siarczku węgla, w mieszaninach siarczku węgla z jedno- lub wielowartościowymi, chlorowcopochodnymi węglowodorów, w chlorowcohdyrynach polialkoholi i wielu innych). Obecność małej ilości wody powiększa rozpuszczalność nowych związków celulozy. Ich roztwory w odpowiednich lotnych rozpuszczalnikach, np. wodnym roztworze pirydyny, wysychają na przezroczyste, giętkie produkty (jak filmy, warstwy, płyty lub tym podobne).

Nowe związki celulozy, wytworzone według niniejszego wynalazku, są po raz pierwszy otrzymanymi związkami celulozy, które dają się przetworzyć na techniczne produkty przez strącenie z alkalicznych roztworów, jako też przez wyparowanie ich lotnych rozpuszczalników. Otrzymane produkty przewyższają pod niektórymi względami, np. pod względem trwałości przy zetknięciu z wodą, produkty, otrzymywane z dotychczas znanych, rozpuszczalnych w alkaliach pochodnych celulozy.

Jak poprzednio podano, niniejszy sposób polega na oddziaływaniu na celulozoksantogenowe kwasy tłuszczowe, ich sole lub pochodne takich związków, wyprowadzających się z amonjaku, w których przynajmniej jeden atom wodoru amonjaku jest zastąpiony przez rodnik alkoholowy i które posiadają przynajmniej jeden atom wodoru amonjaku, dający się podstawić. Podkwasami celulozoksantogenotłuszczowymi rozumie się w opisie i zastrzeżeniach takie produkty lub mieszaniny ciał reakcyjnych, które otrzymuje się przy działaniu kwasów jednochlorowcotłuszczowych, ich soli lub ich pochodnych na kwasy celulozoksantogenowe lub celulozoksantogenja-

ny. (Estry kwasu tioniolwęglowego celulozy albo sole tych estrów).

Znajdująca się w kwasach celulozoksantogenotłuszczowych reszta kwasu celulozoksantogenowego może posiadać, jako składnik celulozowy — celulozę, jako taką, jej produkt zamienny, albo nawet odpowiedni związek celulozowy.

Jako związki azotowe do niniejszego sposobu bierze się pod uwagę ciała alifatyczne i aromatyczne, w których przynajmniej jeden atom wodoru amonjaku jest zastąpiony przez alifatyczny lub aromatyczny rodnik alkoholowy i które posiadają przynajmniej jeszcze jeden atom wodoru amonjaku, dający się podstawić — w pierwszym rzędzie, organiczne pierwszo- i drugorzędowe aminy i hydraminy (zasady oksalkylowe). Związki azotowe można stosować w stanie wolnym lub w postaci soli albo pochodnych.

Warunki robocze mogą ulegać zmianom w dużych granicach. Z tego powodu wynalazek nie może być ograniczony szczegółami dalej podanych przykładów praktycznego jego wykonania.

Celulozoksantogenotłuszczowe kwasy dogodnie wytwarza się, np. według jednocześnie dołączonego zgłoszenia patentowego, w ten sposób, że działa się kwasem jednochlorowcotłuszczowym, jego solą lub pochodną bądź na celulozoksantogenowy kwas tłuszczowy, to znaczy związek alkaliczny estru kwasu tioniolwęglowego celulozy bez nadmiaru alkali (to znaczy na surową lub oczyszczoną wiskozę, zubożoną zapomocą słabego kwasu, lub nawet zakwaszoną), bądź na związek alkaliczny estru kwasu tioniolwęglowego celulozy, z nadmiarem alkali (np. na surową lub oczyszczoną wiskozę o alkalicznej reakcji), bądźto na związek kwasu celulozoksantogenowego innym metalem (np. cynkiem lub temu podobnym).

Kwas celulozoksantogenowy, względnie celulozoksantogenjan można poddać dzia-

łaniu kwasu chlorowcotłuszczowego w roztworze stężonym lub rozcieńczonym, lub nawet w postaci pasty, albo w postaci produktu działania siarczku węgla na celulozę alkaliczną przed jej rozpuszczeniem. Kwas celulozoksantogenowy, względnie celulozoksantogenian (wiskozę) można przeprowadzić w celulozoksantogenowy kwas tłuszczowy albo w stanie surowym, lub oczyszczonym w jakikolwiek znany sposób. Wszędzie, gdzie jest to dopuszczalne, mają wyrazy „wiskoza”, „kwas celulozoksantogenowy”, „celulozoksantogenian”, użyte w opisie i zastrzeżeniach, obejmować formy kwasów celulozoksantogenowych, względnie celulozoksantogenianów, wymienionych w niniejszym i poprzedzającym rozdziale.

Kwasy monochlorowcotłuszczowe, ich sole, lub pochodne mogą być użyte w ilości obliczonej, w ilości mniejszej od obliczonej, lub — z dowolną nadwyżką.

Reakcje między kwasem celulozoksantogenowym względnie celulozoksantogenianem, a kwasem chlorowcotłuszczowym z jednej strony, oraz — między celulozoksantogenowym kwasem tłuszczowym, a organicznym azotowym związkiem z drugiej strony, mogą się odbyć w dwóch oddzielnych przebiegach, które mogą być w jedną reakcję połączone. Można więc działać organicznym związkiem azotowym na oddzielony celulozoksantogenowy kwas tłuszczowy lub na surową, powstałą przy reakcji mieszaninę, lub też na tworzący się in statu nascendi celulozoksantogenowy kwas tłuszczowy. Innymi słowy, zasadę azotową można połączyć albo z oddzielnym kwasem celulozoksantogenotłuszczowym, względnie jego solą, lub z mieszaniną, w której jest zawarty, lub też z kwasem celulozoksantogenowym, względnie celulozoksantogenianem przed, podczas lub po dodaniu kwasu chlorowcotłuszczowego, jego soli, lub jego pochodnej.

Działanie kwasu celulozoksantogenotłuszczowego, względnie jego soli na organicz-

ny związek azotowy może się odbyć w obojętnym, alkalicznym lub kwaśnym roztworze. Można też działać aminem na celulozoksantogenowy kwas tłuszczowy w stanie stałym lub w stanie zawiesin (np. w alkoholu).

Reakcja odbywa się, w większości wypadków, już przy zwykłej temperaturze. Ogrzanie przyspiesza ją.

Zasady aminowe mogą być użyte w nadmiarze, lub w ilości obliczonej, lub też w ilościach mniejszych od obliczonej.

Powstanie nowego związku celulozy uwidocznia się, o ile praca zostaje wykonywana w roztworach i mieszanina reakcyjna nie zawiera substancji (np. dostatecznej ilości alkali) zdolnej rozpuścić ostateczny produkt, lub przeszkodzić jego wytworzeniu, przez wypadanie końcowego produktu, który przybiera formę sztywnych lub miękkich galaret, jeżeli roztwór kwasu celulozoksantogenowego lub celulozoksantogenianu, względnie celulozoksantogenowego kwasu tłuszczowego jest stężony i wcale nie jest lub jest mało kłócony, nabiera zaś formy subtelných i gęstych osadów—jeżeli roztwór jest odpowiednio rozcieńczony i skłócany.

Odtdzielenie ostatecznego produktu reakcji odbywa się np. w ten sposób, że oddziela się osady lub galarety (te ostatnie przy dłuższem pozostawieniu w spoczynku ściągają się i synaeretycznie oddzielają płyn) zapomocą filtrowania, cedzenia, wirowania lub t. p. czynności od ługu macierzystego i przemywa się je dobrze wodą. Ług macierzysty i woda, użyta do płókania, zawiera jako główny produkt poboczny reakcji odpowiedni organiczny kwas tlenohydroksytłuszczowy. Jeżeli ostateczny produkt wydziela się w postaci galarety lub brył, wskazane jest go rozdrobić przed przemyciem. Po przemyciu wodą dla usunięcia pobocznych produktów reakcji, które są w wodzie nierozpuszczalne lub trudno rozpuszczalne, wskazane jest przemy-

wanie alkoholem, lub alkoholem, a następnie — eterem, albo benzolem lub temu podobnymi rozpuszczalnikami. Przemity produkt albo się rozpuszcza w stanie mokrym (ewentualnie po uprzednim uwolnieniu go od głównej ilości przylegającego płynu przez wyciśnięcie, odsanie, wirowanie albo suszenie) albo suszy.

Jeżeli oddzielenie ostatecznego produktu zupełnie niema miejsca albo ma miejsce niezupełne, to oddzielenie to można uskutecznić, np., w ten sposób, że mieszaninę reakcyjną, przed lub po ukończeniu reakcji, zadaje się kwasem lub kwaśną solą aż do wytworzenia osadu i następnie postępuje się w sposób wyżej podany.

Nowe związki celulozy, tworzące przedmiot niniejszego wynalazku, stosownie do sposobu ich powstawania i chemicznych własności, przedstawiają sobą tiouretany (estry kwasu tiokarbamidowego względnie ksantogenoamidy) celulozy względnie grupy celulozy, w których przynajmniej jeden atom wodoru grupy amidowej jest zastąpiony przez rodnik alkoholowy. W zależności od wchodzącego do grupy amidowej rodnika alkoholowego, mogącego być grupą alkilową, arylową lub aralkylową, przedstawiają sobą nowe pochodne celulozy albo alkilotiouretany (estry kwasu alkilotiokarbamidowego, alkiksantogenoamidy), aryliouretany (estry kwasu aryliotiokarbamidowego, aryloksantogenoamidy) lub też aralkilotiouretany (estry kwasu aralkilotiokarbamidowego, aralkiloksantogenoamidy) celulozy.

Najprostszy typ nowych pochodnych celulozy daje się wyrazić przez następujące wzory, które nie ograniczają przedmiotu patentu.



względnie



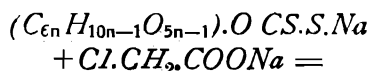
W powyższych wzorach R oznacza rod-

nik alkoholowy, który wszedł do grupy amidowej. Rodnik ten może być grupą alkilową, oksyalkilową, arylową, oksyarylową, aralkilową, lub też oksyaralkilową.

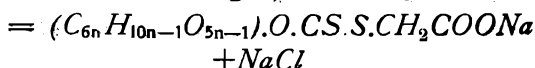
W opisie, jako też w zastrzeżeniach, o ile to tylko jest dopuszczalne, trzeba rozumieć pod wyrazem „Alkil” również i oksy- i hydroksyalkil, pod — „Aryl” oksy- i hydroksyaryl, a pod — „Aralkyl” też oksy- i hydroksyaralkil.

Reakcje, prowadzące do wytworzenia najprostszych typów nowych związków celulozy, można przedstawić następującymi równaniami. Dla przykładu użyto celulozoksantogenian sodu, chlorooctan sodu i anilinę.

Tworzenie kwasu celulozoksantogenoocetowego:

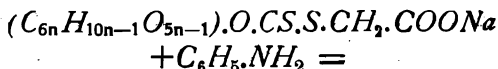


Celulozoksantogenian sodowy (1)

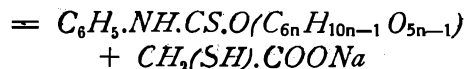


Celulozoksantogenoocetan sodowy

Tworzenie celulozoksantogenanilidu:



Celulozoksantogenoocetan sodowy (2)



Celulozoksantogenoanilid (Fenylotiuretancelulozy) Sól sodowa kwasu tioglykolowego

Wynalazek nie ogranicza się do podanych powyżej równań, ponieważ służą one tylko do wyjaśnienia i ponieważ przedstawienie chemicznej strony reakcji już ze względu na niezupełną znajomość struktury celulozy nie jest zadaniem łatwo rozwiązalnym.

Przykłady wykonawcze.

1. a) 1000 części wagowych surowej wiskozy otrzymanej np. przez moczenie 100 części wagowych błonnika siarczynowego w postaci liści albo runa w 1000 do 2000 części wagowych 18%-go ługu sodowego przy 15—18° C po pozostawieniu w przeciągu 3—24 godz przy temperaturze pokojowej, wyciśnięciu do 300 względnie 350 części wagowych, rozczepieniu na włókna, w danym razie pozostawieniu dla dojrzewania w ciągu 6—72 godz po kilkugodzinnem traktowaniu 50 — 60 częściami wagowymi siarczku węgla i rozpuszczeniu w takiej ilości wody, aby całkowita waga roztworu wynosiła 1000 części wagowych odpowiadającej 100 częściom wagowym wyjściowej celulozy rozcieńcza się w stanie świeżym albo po krótkim, względnie dłuższem pozostawieniu (od 6 godz do 3 dni) 5000 częściami wagowymi wody i dodaje się następnie przy kłóceniu rozcieńczonego (np. 5—10%-go) kwasu octowego, aż do słabo alkalicznej albo obojętnej reakcji. Po ulotnieniu całego albo znacznej części uwalnianego się podczas zobojętnienia siarkowodoru zadaje się wiskozę, której barwa stała się jaśniejsza, następującym roztworem jednochlorowcooctanu sodu: Rozpuszcza się 60 do 100 części wagowych kwasu jednochlorooctowego w 480 do 800 częściami wagowych wody i zobojętnia się przeszkowanym dwuwęglanem sodu. Po połączeniu wiskozy z roztworem jednochlorooctanu sodu, następnie skłóceniu przez krótki przeciąg czasu, pozostawia się mieszaninę reakcyjną w spokoju przy temperaturze pokojowej. Po 6 do 48 godz (jeżeli mieszanina reakcyjna wykazuje reakcję słabo alkaliczną można ją wtedy zobojętnić) dodaje się skłócając 60 do 120 części wagowych aniliny. Po kilku godzinach przy dobrym kłóceniu zaczyna opadać produkt reakcji w formie bardzo drobnej i osiada na dnie. Gdy osad się oddzielił, albo odstała się mieszanina

reakcyjna, w której nastąpiło wydzielenie, zostawia się mieszaninę reakcyjną jeszcze kilka godzin do trzech dni, potem oddziela się osad przez dekantację, filtrowanie, odsysanie, przesączenie albo wirowanie od ługu macierzystego. Przez zakwaszenie rozcieńczonym kwasem siarkowym, wyługowanie eterem, który się przepędza, można wykryć znaczne ilości kwasu tioglikolowego (zapomocą chlorku żelazowego i amonjaku). Oddzielony od ługu macierzystego osad poddaje się dokładnemu przemyciu wodą i suszeniu w próżni albo na powietrzu; w danym razie, przed suszeniem poddaje się osad jeden albo kilka razy działaniu alkoholu, względnie alkoholu, a następnie eteru.

Gotowy produkt, szczególnie po rozdrobnieniu, przedstawia proszek nierozpuszczalny albo bardzo mało rozpuszczalny w wodzie, alkoholu i eterze, natomiast rozpuszczalny: w rozcieńczonym ługu alkalicznym (np. 1 — 10%-ym ługu sodowym), w wodnym roztworze amonjaku (10 — 25%), etyloaminie, dietyloaminie i, szczególnie w obecności małej ilości wody, w etylenodiaminie, guanidynie, czwartorzędowych zasadach, w anilinie, piperedynie, pirydynie, α -monochlorohydrynie, dichlorohydrynie, etylenchlorohydrynie, fenolu i wiele innych.

Zawiesina ciała w wodzie reaguje na lakmus obojętnie.

Po 4 do 6 godzinem ogrzewaniu substancji z 2%-ym kwasem siarkowym przy 200° C pod ciśnieniem wydziela się siarkowódór i anilina, którą można wykryć w wyciągu eterowym płynu alkalicznego wszelkimi znanymi odczynnikami na anilinę. Po kilkugodzinnem ogrzaniu na 150 — 180° C z 25%-ym amonjakiem pod ciśnieniem produkt rozpada się, wydzielając anilinę i siarkowódór; po ośmiogodzinnem zaś ogrzaniu substancji z 1—2%-ym kwasem solnym daje się w masie wykryć siarkowódór i anilina, nie daje się zaś wy-

kryć (przez utlenienie kwasem azotowym) kwas glikolowy. Jednocześnie w tych samych warunkach ogrzane próby kwasu celulozoksantogenooctowego i celulozoglikowego oddzielają znaczne ilości kwasu glikolowego.

Elementarna analiza dała następujące wyniki:

	Obliczono dla:	Znaleziono:	
	$C_6H_5.NH.CS.O.(C_{12}H_{19}O_9)$	$=C_{19}H_{25}NSO_{10}$	
C	49,67	47,81	48,4
H	5,44	5,32	5,13
S	6,97	7,15	6,95
N	3,05	3,25	3,06
	popiołu 0,28%.		

Pomimo, że analizowana substancja nie była specjalnie oczyszczona, powyżej podane liczby zgadzają się z fenylotiouretanem celulozy albo z ciałem grupy celulozy (celulozoksantogenoanilidem, estrem kwasu fenyltiokarbamidowego).

Roztwory substancji w rozcieńczonym (np. 1 — 10% -ym) ługu sodowym, rozlane na płycie szklanej, pod działaniem kąpieli strącającej (np. 20% roztworu chlorku amonowego albo rozcieńczonego kwasu siarkowego, względnie wodnego kwasu octowego) tworzą błony, które w stanie mokrym są stałe, a w suchym — przezroczyste i błyszczące.

Roztwory celulozoksantogenoanilidu w 70 — 80% -ym roztworze wodnym pirydyny wytwarzają przezroczyste, giętkie filmy, które wykazują godną uwagi trwałość na działanie wody i nie tracą swych właściwości nawet po kilkudniowym ogrzaniu do 60° C.

b) Sposób pracy jak przy a), jednak z tą różnicą, że używa się 150 — 250 części wagowych aniliny. Duży nadmiar aniliny nie zmienia znacznie właściwości i rozpuszczalności produktu reakcji, wymaga jednak staranniejszego czyszczenia, ponieważ w obecności większej ilości aniliny tworzą się, jako poboczne produkty, znaczniejsze

ilości difenylotiomocznika i ewentualnie difenylomocznika. Przez gruntowne mycie i ekstrakcję celulozoksantogenoanilidu rozpuszczalnikami dla tych aromatycznych moczników (alkoholem, eterem i temu podobnym) można od nich uwolnić celulozoksantogenoanilid.

c) Sposób pracy jak przy a), jednak z tą zmianą, że używa się tylko 30 do 40 części wagowych aniliny. W stosunkach rozpuszczalności nie występują znaczne różnice.

d) Sposób pracy jak przy a), b) albo c), jednak z tą zmianą, że używa się tylko 30 — 40 części wagowych kwasu jednochlorooctowego, rozpuszczonego w 320 do 400 częściach wagowych wody.

Otrzymany celulozoksantogenoanilid rozpuszcza się łatwo w rozcieńczonym ługu sodowym, natomiast w wodnym roztworze pirydyny już nie tak dobrze, jak celulozoksantogenoanilid podług przykładu a).

e) Sposób pracy jak przy a), b), c) albo d) jednak z tą różnicą, że dodaje się anilinę natychmiast albo wkrótce (np. po 10 minutach — 1 godzinie) po wprowadzeniu jednochlorooctanu sodu do wiskozy.

f) Sposób pracy jak przy a), b), c), d) albo e), jednak z tą różnicą, że się zakwasza wiskozę rozcieńczonym kwasem octowym słabo albo wyraźnie. Stosunki rozpuszczalności produktu ostatecznego nie ulegają przez to zmianom.

g) Sposób pracy jak przy a), b), c), d), e) albo f), jednak z tą zmianą, że sodową celulozę wyciska się do 200 części wagowych i sulfonuje 20 — 25-ma częściami wagowymi siarczku węgla.

h) Sposób pracy jak przy a), b), c), d), e), f) albo g), jednak z tą różnicą, że używa się 200 — 500 części wagowych kwasu monochlorooctowego, rozpuszczonego w wodzie i zobojętnionego.

II. a) Sposób pracy jak w przykładach I. a) — g), jednak z tą zmianą, że zamiast aniliny używa się równoważącą ilość o-toluidyny.

Wytworzone celulozoksantogenotoluidyny odpowiadają w zupełności pod względem wyglądu, właściwości i stosunków rozpuszczalności poprzednio opisanym anilidom. Otrzymane z roztworów ługu alkalicznego i pirydyny filmy są bardzo odporne na działanie wody.

b) Przy dalszym przykładzie wykonawczym używa się orto-, meta- albo parachloroanilinę do mieszaniny reakcyjnej i wskazane jest dodawać 500 — 1000 części alkoholu. Stosunki rozpuszczalności ostatecznych produktów są podobne do stosunków rozpuszczalności produktów, wytworzonych według przykładu I.

III. Zamiast aniliny, stosowanej w przykładach I a-g, bierze się równowartościowe ilości etyloaminy albo metyloaminy. Reakcja zachodzi nieco prędzej. Wydzielony produkt ma kształt galaretowatych kłaczków, które dają się rozdrobić przez klócenie albo zgniatanie. Przemity i wysuszony etylotiouretan względnie metylotiouretan celulozy rozpuszcza się w rozcieńczonym ługu sodowym i 90% -ym wodnym roztworze pirydyny. Roztwór w pirydynie pozostawia po wysuszeniu czysty, giętki film.

IV. a) Sposób pracy, jak w przykładach I a-g, z tą jednak różnicą, że do kwasu celulozoksantogenooctowego zamiast aniliny dodaje się równowartościową ilość dwuetyloaminy. Reakcja zachodzi z dużą szybkością. Dwuetylotiouretan, wydzielający się w postaci bardzo rozdrobionej, po przemyciu i wysuszeniu nie rozpuszcza się wcale — albo bardzo słabo w 1 — 10% -ym ługu sodowym. Rozpuszcza się łatwo w 90% -ym roztworze wodnym pirydyny, tworząc roztwór, który po wyschnięciu pozostawia błonę błyszczącą, przezroczystą, giętką i odporną na działanie wody.

b) Przy innym przykładzie wykonawczym używa się benzyloaminy zamiast użytej w przykładzie I aniliny. Powstały produkt, celulozobenzylotiouretan, jest rozpuszczalny w nieco mocniejszych roztworach

ługów alkalicznych, np. w 10% -ym roztworze NaOH , natomiast jest nierozpuszczalny w słabych roztworach np., w 1% -ym roztworze NaOH . Czasami jest wskazane dodanie małej ilości alkoholu (np. 10 — 40%) do roztworu alkaliów żrących albo do alkalicznego roztworu przed rozpuszczeniem benzylotiouretanu. Poza tem są stosunki rozpuszczalności analogiczne do podanych w przykładzie I.

V. Zamiast aniliny, jak w przykładzie I, używa się równowartości fenyloetylaminy $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{NH}_2$. Zaraz po dodaniu wydziela się fenyloetylotiouretan celulozy w postaci kłaczków i jest po przemyciu i wysuszeniu nierozpuszczalny w ługu sodowym, łatwo się zaś rozpuszcza w 90% -ym roztworze wodnym pirydyny. Roztwór pozostawia po wysuszeniu film czysty, błyszczący, giętki i bardzo odporny na działanie wody.

VI. Sposób pracy różni się od poprzednio wymienionych tem, że się nie zubożnia wiskozy przed dodaniem kwasu jednochlorooctowego. Przeciwnie mieszaninę reakcyjną zakwasza się słabo lub wyraźnie np. rozcieńczonym kwasem octowym przed dodaniem aniliny, względnie innych aminów. Otrzymane produkty wykazują wogóle te same właściwości i stosunki rozpuszczalności, jak otrzymane z wiskozy zapomocą zubożniania albo słabego zakwaszenia.

Można także w ten sposób pracować, że się nie zubożnia wiskozy ani przed dodaniem kwasu jednochlorooctowego, ani przed dodaniem aniliny względnie innego aminu, — w tych wypadkach reakcja odbywa się powoli, a produkt ostateczny wypada później i w stanie mniej rozdrobnionym.

VII. a) 1000 części wagowych wiskozy, jak w przykładzie wykonawczym I, odpowiadających 100 częściom wagowym celulozy wyjściowej, rozcieńcza się 2000 częściami wagowymi wody i zadaje się roztworem 65 — 70 części wagowych kwasu jednochlorooctowego w 260 — 280 częściach wa-

gowych wody, zobojętnionym stałym dwuwęglanem sodu. Po pozostawieniu przez 4 — 48 godzin w spokoju, płynną masę reakcyjną zobojętnia się 10% -ym kwasem octowym i dodaje skłócając 60 — 120 części wagowych aniliny. Już po kilku godzinach rozpoczyna się wydzielenie produktu reakcji, który osadza się na dnie i który oddziela się od ługu macierzystego natychmiast albo po 1—3 dniach i który następnie obrabia się, jak w przykładzie I.

Celulozoksantogenoanilid przedstawia sobą mniej albo więcej drobny proszek, mający podobne właściwości i stosunki rozpuszczalności, jak opisany w przykładzie wykonawczym I a.

b) Sposób wykonania, jak w a), jednak z tą różnicą, że używa się tylko 50 — 60 części wagowych kwasu jednochlorooctowego, rozpuszczonego w 200 częściach wagowych wody i zobojętnionego dwuwęglanem sodu w stanie stałym.

Otrzymany celulozoksantogenoanilid przedstawia substancję w postaci proszku albo kłaczków, rozpuszczalną w rozcieńczonym, np., 1 — 10% -ym ługu sodowym, natomiast w 70 — 80% -ym wodnym roztworze pirydyny jest mniej rozpuszczalna od substancji, otrzymanej podług przykładu a).

Obliczono dla:	Znaleziono:
$C_6H_5.NH.C\dot{S}.O.(C_{24}H_{39}O_{19})=C_{81}H_{45}NSO_{20}$	
N 1.78	1.72
S 4.07	4.08

Roztwory produktu w ługu sodowym dają się przetworzyć na przezroczyste, błyszczące, giętkie filmy przez strącenie kwasami albo solami amonowemi. Roztwory w pirydynie zasychając wytwarzają miękkie błony.

c) Sposób wykonania, jak w a) albo b), jednak z tą odmianą, że się łączy z viskozą tylko 30 części wagowych kwasu jednochlorooctowego, rozpuszczonego w 120 częściach wagowych wody i zobojętnionego.

Powstały phenylotilouretan celulozy łatwo rozpuszcza się w rozcieńczonym ługu sodowym, nie rozpuszcza się jednakże tak dobrze w pirydynie jak substancja, otrzymana podług przykładu a) albo b).

Można też użyć mniej (np. 30 — 40 części wagowych) albo więcej aniliny, jak w a), b) albo c) bez wywarcia znacznego wpływu na rezultat. I w tym też przykładzie można dodać anilinę natychmiast albo po dodaniu jednochlorooctanu sodu.

VIII. Sposób wykonania jak w VII a), b) albo c), jednak z tą zmianą, że viskozę zobojętnia się rozcieńczonym kwasem octowym przed dodaniem jednochlorooctanu sodu.

IX. 1000 części wagowych viskozy, jak w przykładzie I, nierozcieńczonej zobojętnia się 10% -ym kwasem octowym, poczem dodaje się skłócając 80 — 90 części wagowych kwasu jednochlorooctowego, rozpuszczonego w 240 — 300 częściach wagowych wody i zobojętnionego sproszkowanym dwuwęglanem sodu. Natychmiast albo po 10 minutach dodaje się skłócając 30 — 60 części wagowych aniliny, poczem mieszaninę reakcyjną, aż do zapoczątkowania względnie ukończenia oddzielenia, kłóci się albo pozostawia w spokoju. W pierwszym wypadku produkt reakcji wypada w postaci kłaczków albo bryłek, w wypadku drugim masa zastyga w postaci żelatynowatych, stopniowo się ściągających i wypychających ług macierzysty kuch.

Wydzielony produkt (galaretę poprzednio się rozdrabnia albo kraje) przemywa się i doprowadza się do stanu gotowego stosownie do opisu przykładu wykonania I.

Celulozoksantogenoanilid rozpuszcza się czysto i łatwo w 2 — 10% -ym ługu sodowym i 70% -ym wodnym roztworze pirydyny.

W poprzednich przykładach można zamiast kwasu monochlorooctowego użyć równoważnościowe ilości chlorowcopochodnych homologów kwasu octowego (np. kwas α

— brompropionowy, kwas α — bromomamidowy albo kwas bromobursztynowy lub temu podobne). Produkty ostateczne nie różnią się od otrzymanych zapomocą kwasu jednochlorooctowego. Ługi macierzyste zawierają zamiast kwasu tioglikolowego odpowiednie kwasy tiohydroksytłuszczowe (np. kwas tiomlekiowy, kwas tioksy-masłowy albo kwas tiojabłkowy lub temu podobne).

Zamiast surowej wiskozy można użyć w dowolny sposób oczyszczoną wiskożę, np. otrzymaną przez strącenie nasyconym i przemycie 10% -ym roztworem soli kuchennej.

Jako materiał wyjściowy dla poprzednio opisanych przykładów do wytworzenia kwasu celulozoksantogenowego, względnie celulozoksantogenianu można użyć zamiast białego albo niebielonego siarczynu celulozy wszelką inną białą albo niebieloną celulozę (np. białoną bawełną) albo materiał, zawierający celulozę albo produkt zamienny celulozy (np. otrzymany przez merceryzowanie mocnym ługiem i, w danym razie, przemycie albo mielenie w obecności wody, albo otrzymaną przez działanie mocnego kwasu mineralnego albo halogenku cynkowego albo amonijakalnego tlenku miedzi, albo innym sposobem zredukowaną albo hydrolizowaną celulozę względnie oksycelulozę) albo pochodną celulozy, zawierającą jeszcze jedną wolną grupę wodorotlenową, umożliwiającą przeprowadzenie jej w ester kwasu tioniolwęglowego (np. rozpuszczalną w alkaliach alkilo- albo oksywzględnie hydroksyalkilpochodną celulozy lub kwas celulozohydroksytłuszczowy lub temu podobny).

W opisie i zastrzeżeniach patentowych powinien wszędzie, gdzie to jest dopuszczalne, wyraz — „celuloza”, użyty, jako taki w połączeniu z „kwasem ksantogenowym”, albo „ksantogenian”, lub „kwas ksantogenotłuszczowy”, lub „ester kwasu ksantogenowego”, lub „ester kwasu tiokar-

bamidowego”, lub „tiouretan”, jednym słowem we wszelkich kombinacjach, — obejmować celulozę samą lub w tym rozdziale wymienione produkty zamienne i pochodne celulozy.

X. 100 części wagowych osuszonego kwasu celulozoksantogenooctowego, wytworzonego według przykładu wykonawczego I, rozpuszcza się w 4000 — 5000 częściach wagowych, $\frac{1}{2}$ % -go roztworu aniliny w wodzie i do roztworu dodaje się 50 — 100 części wagowych aniliny i skłóca się. Po krótkim czasie (około 20 minut do 1 godziny) roztwór staje się lepki i gęsty, a wkrótce przechodzi w stan lekko - płynny przyczem mętnieje, a następnie, po krótkim czasie rozpoczyna się oddzielanie i osadzanie celulozoksantogenanilidu. Po pozostawieniu przez 10 — 48 godzin oddzieli się od ługu macierzystego, osiadający na dnie biały osad, którego wyciąg estrawy daje intensywną reakcję kwasu tioglikolowego, i który doprowadza się do stanu gotowego w sposób, podany w wyżej przytoczonych przykładach.

Właściwości, stosunki rozpuszczalności i skład elementarny celulozoksantogenanilidu są podobne do otrzymanego w przykładzie wykonawczym I a).

W opisie i zastrzeżeniach patentowych używane wyrazy: „aminy”, „organiczne aminy”, „anilina”, i temu podobne oznaczają wszystkie organiczne pierwszorzędowe i drugorzędowe aminy lub hydraminy, ich sole i pochodne, względnie związki, substancje lub mieszaniny substancyj, z których powstać mogą takie aminy, ich sole, lub pochodne.

W opisie i zastrzeżeniach patentowych wyrazy „kwasy celulozoksantogenotłuszczowe” oznaczają produkty lub mieszaniny reakcyjne, które się otrzymuje przy działaniu kwasów celulozoksantogenowych lub celulozoksantogenianów (np. alkalicznej, obojętnej lub kwaśnej wiskozy w każdej postaci) na kwasy jednochlorowcotłuszczowe, ich

sole, lub pochodne. Wyraz ten poza tem obejmuje sole takich kwasów celulozoksantogenotłuszczowych, substancyj lub mieszanin substancyj, z których mogą powstać takie kwasy celulozoksantogenotłuszczowe lub ich sole.

Używane w opisie i zastrzeżeniach patentowych wyrazy „kwas chlorowcotłuszczowy”, „kwas jednochlorooctowy” lub temu podobne oznaczają te kwasy, jako takie, ich sole lub pochodne.

Wyraz „tiouretany celulozy”, w których przynajmniej jeden atom wodoru grupy amidowej jest zastąpiony przez rodnik alkoholowy używany w opisie i zastrzeżeniach oznacza: N — alkil — lub N — aryl — lub N — aralkilotiouretany grupy celulozy, których celulozową składową jest albo sama celuloza, jej produkt zamienny, lub jej związek, to znaczy, w związku z niniejszym sposobem, te produkty, które się otrzymuje przy działaniu związków, wyprowadzających się z amonjaku, w których przynajmniej jeden atom wodoru amonjaku jest zastąpiony przez rodnik alkoholowy na kwasy celulozoksantogenotłuszczowe, to znaczy na takie produkty, które się otrzymuje przez połączenie wiskozy z kwasami jednochlorowcotłuszczowymi lub ich solami.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania nowych związków celulozy, znamieny tem, że działa się na kwasy celulozoksantogenotłuszczowe takimi od amonjaku wyprowadzającymi się związkami, w których przynajmniej jeden atom wodoru jest zastąpiony przez rodnik alkoholowy, np. alkil, aryl, lub aralkil, które jednak zawierają przynajmniej jeszcze jeden atom wodoru amonjaku zdolny do zamiany.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że związek, wyprowadzający się od a-

monjaku, jest pierwszo - lub drugorzędowym organicznym aminem.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że związek, wyprowadzający się od amonjaku, jest pierwszo - lub drugorzędowym aromatycznym aminem, jak np. aniliną lub jednym z jej homologów.

4. Sposób według jednego z zastrz. 1, 2 lub 3, znamieny tem, że jako kwas celulozoksantogenotłuszczowy używa się kwas celulozoksantogenooctowy.

5. Sposób według jednego z zastrz. 1, 2 lub 3, znamieny tem, że na surową lub oczyszczoną wiskozę działa się kwasem jednochlorowcotłuszczowym i otrzymaną mieszaninę reakcyjną poddaje się działaniu wyprowadzającego się od amonjaku związku, w którym przynajmniej jeden atom wodoru amonjaku jest zastąpiony przez rodnik alkoholowy, np. alkil, aryl, lub aralkil i który zawiera jednak przynajmniej jeszcze jeden atom wodoru amonjaku, zdolny do zamiany, np. pierwszorzędowy lub drugorzędowy organiczny amin.

6. Sposób według zastrz. 5, znamieny tem, że związek, wyprowadzający się od amonjaku, jest pierwszo - lub drugorzędowym aromatycznym aminem, jak np. aniliną, lub jednym z jej homologów.

7. Sposób według zastrz. 5 lub 6, znamieny tem, że, jako kwas jednochlorowcotłuszczowy, używa się kwas jednochlorooctowy.

8. Sposób według zastrz. 5, 6 lub 7, znamieny tem, że wiskozę poddaje się jednocześnie oddziaływaniu kwasu jednochlorowcotłuszczowego i związku amonjaku.

9. Sposób według jednego z poprzednich zastrzeżeń, znamieny tem, że produkt oddziela się od mieszaniny ciał reagujących.

Leon Lilienfeld.

Zastępca: M. Brokman,

rzecznik patentowy.