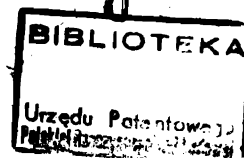


Warszawa, 13 marca 1939 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 27865.

Kl. 6 c, 3.

Leon Lilienfeld
(Wiedeń, Niemcy).

Sposób wytwarzania napojów alkoholowych.

Zgłoszono 10 lipca 1933 r.

Udzielono 31 grudnia 1938 r.

Pierwszeństwo: 11 lipca 1932 r. (Austria).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania napojów alkoholowych o osłabionym działaniu upajającym.

Wynalazek opiera się na spostrzeżeniu, że etanol traci całkowicie lub częściowo swe upajające lub inne szkodliwe działanie w obecności co najmniej jednego odpowiedniego eteru węglowodanów, rozpuszczalnego tylko w wodnym roztworze etanolu lub zarówno w wodnym roztworze etanolu jak i w wodzie, zwłaszcza w obecności alkylowej pochodnej węglowodanu o wzorze $n(C_6H_{10}O_5)$.

Innymi słowy, przedmiot wynalazku niniejszego stanowi sposób wytwarzania napojów, zawierających etanol, a pomimo

to nie działających upajająco lub wywierających działanie upajające jedynie w stopniu zmniejszonym. Napoje takie otrzymuje się w ten sposób, iż do napoju w dowolnym odpowiednim okresie wytwarzania go lub do napoju gotowego dodaje się co najmniej jednego eteru rozpuszczalnego tylko w wodnym roztworze etanolu lub zarówno w wodnym roztworze etanolu, jak i w wodzie, a zwłaszcza jedną lub kilka alkylowych pochodnych węglowodanów o wzorze $n(C_6H_{10}O_5)$, rozpuszczalnych tylko w wodnym roztworze etanolu lub zarówno w wodnym roztworze etanolu, jak i w wodzie.

Stwierdzono za pomocą licznych do-

świadczą, że nawet duże dawki etanolu, które same przez się powodują upicie, nie wywołują lub prawie nie wywołują objawów upicia lub zaburzeń układu mózgoworodzeniowego i nie działają szkodliwie na czynności układu nerwowego oraz serca lub na krążenie krwi albo na układ krwionośny, skoro roztwór etanolu zostanie zmieszany z odpowiednią ilością odpowiedniego eteru węglowodanu o wzorze $n(C_6H_{10}O_5)$, rozpuszczalnego w wodnym roztworze etanolu lub zarówno w wodnym roztworze etanolu, jak i w wodzie. Oprócz tego etanol, użyty w obecności odpowiedniego eteru węglowodanu o wzorze $n(C_6H_{10}O_5)$, przechodzi do krwi w ilości znacznie mniejszej, niż po wypiciu etanolu bez powyższych dodatków, przy czym etanol zażyty łącznie z eterem węglowodanu o wzorze $n(C_6H_{10}O_5)$ znika z krwi znacznie szybciej, niż etanol nie zawierający tych związków.

Takie działanie napoju wytworzonego według wynalazku polega na tym, że odpowiednie etery węglowodanów, zawarte w napojach alkoholowych, zatrzymują etanol w zażytych napojach tak silnie, iż etanol nie przechodzi wcale lub przechodzi tylko częściowo przez ścianki kiszek, dzięki czemu do narządów wrażliwych na działanie alkoholu, np. do wątroby i mózgu, etanol nie dostaje się zupełnie lub też najwyżej dostaje się w ilości stosunkowo małej.

Dzięki temu etery węglowodanów zapobiegają zatruciu organizmu ludzkiego etanolem nawet przy stałym picciu stosunkowo dużych ilości napojów alkoholowych, sporządzonych według wynalazku. Wyniki odpowiednich prób i doświadczeń przemawiają za tym, że nawet przy stałymżywaniu w ciągu wielu lat napojów sporządzonych według wynalazku nie szkodzą one zupełnie organizmowi ludzkiemu lub szkodzą o wiele mniej, niż napoje zwykłe, przy czym osoby, którym za-

broniono spożywać napoje alkoholowe z powodu jakiejkolwiek choroby chronicznej, np. chorób żołądka i kiszek, chorób wątroby, gośćca, chorób nerwowych, zaburzeń w krążeniu krwi lub podobnych, mogą bez obawy przed szkodliwymi skutkami pić napoje alkoholowe, do których według wynalazku dodano odpowiednich pochodnych węglowodanów o wzorze $n(C_6H_{10}O_5)$.

Nowe te właściwości zostały stwierdzone na podstawie dużej liczby doświadczeń wykonanych częściowo na zwierzętach, częściowo na ludziach.

Ważną cechę napojów wytworzonych według wynalazku stanowi zupełna nieszkodliwość stosowanych eterów węglowodanów o wzorze $n(C_6H_{10}O_5)$, np. alkylo-owych pochodnych węglowodanów o wzorze $n(C_6H_{10}O_5)$, rozpuszczalnych w wodzie i w wodnych roztworach etanolu o mocy, jaką posiadają zwykłe napoje alkoholowe. Substancje te nie wykazują działania szkodliwego nawet wówczas, gdy się je spożywa w dużych ilościach lub wprowadza do obiegu krwi, przy czym stosuje się np. wodny roztwór alkylocelulozy lub alkyloskrobi, rozpuszczalnej w wodzie i w wodnym roztworze etanolu. Produkty te nie wywierają wpływu ani na działalność serca, ani na układ krwionośny, jak również nie zwiększają ciśnienia krwi.

Inną zaletę wynalazku stanowi to, że obecność jednego lub kilku odpowiednich eterów węglowodanów o wzorze $n(C_6H_{10}O_5)$, np. odpowiedniej alkylocelulozy lub alkyloskrobi albo też podobnego produktu, rozpuszczalnego tylko w wodnym roztworze etanolu lub zarówno w wodnym roztworze etanolu, jak i w wodzie, nie tylko nie pogarsza i nie zmienia zapachu („bukietu”) ani smaku napojów alkoholowych, lecz w niektórych przypadkach nawet polepsza ich smak.

Wynalazek dotyczy wytwarzania wszelkiego rodzaju napojów, które zawierają e-

tanol, np. wódek, likierów, koniaku, whisky, dżinu, absyntu i podobnych trunków, aromatycznych napojów wysokokowych, wszelkiego rodzaju win zwykłych i musujących, win owocowych, moszczu, wszelkiego rodzaju piw, nalewek, gorzkich kropeł, a więc wszelkiego rodzaju napojów alkoholowych w stanie gotowym lub w odpowiednim okresie ich wytwarzania, albo też produktów wyjściowych, ewentualnie przed fermentacją.

Według wynalazku niniejszego można stosować wiele związków typu eterów węglowodanów o wzorze $n(C_6H_{10}O_5)$. Jednakże dzisiejszy stan wiadomości wskazuje na to, że najodpowiedniejsze są etery węglowodanów o wzorze $n(C_6H_{10}O_5)$, rozpuszczalne tylko w wodnym roztworze etanolu lub zarówno w wodnym roztworze etanolu, jak i w wodzie. Ponieważ większość napojów alkoholowych zawiera wodę, więc tego rodzaju etery węglowodanów o wzorze $n(C_6H_{10}O_5)$, rozpuszczalne w wodnych roztworach etanolu, rozpuszczają się w większości napojów alkoholowych. Istnieją jednak napoje alkoholowe, zawierające takie substancje, które z pewnymi eterami węglowodanów o wzorze $n(C_6H_{10}O_5)$ mogą tworzyć osady lub zmętnienia, jak to zachodzi np. w przypadku pewnych garbników, znajdujących się w winie czerwonym, lub niektórych substancji, znajdujących się w pewnych likierach lub podobnych napojach. W tych przypadkach nie wystarcza jedynie rozpuszczalność w etanolu w celu otrzymania roztworów eterów węglowodanów w napojach wolnych od osadu względnie zmętnienia. Wskutek tego w takich przypadkach należy stosować taki eter węglowodanu, który nie tylko jest rozpuszczalny w napojach alkoholowych, lecz również nie tworzy osadu z substancją lub substancjami, które się znajdują w danym napoju.

Wytwarzanie napojów według wynalazku polega np. na tym, że do napoju

alkoholowego dodaje się co najmniej jednego eteru rozpuszczalnego w wodnym roztworze etanolu lub zarówno w wodnym roztworze etanolu, jak i w wodzie; np. pochodną alkylową węglowodanu o wzorze $n(C_6H_{10}O_5)$, ewentualnie w postaci roztworu, najlepiej roztworu alkoholowego o dowolnym żądanym stężeniu albo roztworu w innym odpowiednim rozpuszczalniku, lub też pod postacią emulsji albo zawiesiny.

Gdy gotowy napój ma zawierać oprócz etanolu jeszcze i inne substancje, nadające specjalny smak lub zapach, albo substancje słodzące lub soki owocowe, syropy, substancje aromatyczne takie, jak aromatyczne esencje lub olejki, albo też substancje barwiące, a więc jakiegokolwiek bądź substancje oprócz etanolu, wówczas eterów węglowodanów albo ich roztworów dodaje się do tych składników, po czym mieszaninę tę miesza się z napojami alkoholowymi, służącymi do otrzymywania produktu końcowego i ewentualnie zawierającymi jeszcze kilka innych składników, które występują w materiale końcowym.

Nie ograniczając w niczym wynalazku podano poniżej następujące etery węglowodanów, które stosuje się w sposóbie według wynalazku: pochodne alkylowe, rozpuszczalne tylko w wodnym roztworze etanolu lub zarówno w wodnym roztworze etanolu, jak i w wodzie; takie jak pochodne metylowe, etylowe lub propylowe celulozy, skrobi, skrobi rozpuszczalnej, dekstryny, amyloidu, inuliny, gumy tragantowej, licheninu, agar-agaru, glikogenu i podobnych.

Jest rzeczą jasną, że w przypadkach, w których jest to pożądane i możliwe, stosuje się nie tylko etery proste, lecz i etery mieszane, jak również nie tylko etery alkylowe, lecz i odpowiednie etery oksyalkylowe węglowodanów o wzorze $n(C_6H_{10}O_5)$ takich, jak celuloza lub skrobia. Co zaś dotyczy eterów mieszanych, to

można stosować nie tylko takie etery węglowodanów o wzorze $n(C_6H_{10}O_5)$, które posiadają rozmaite grupy alkyłowe, związane wiązaniem eterowym z cząsteczką węglowodanu, lecz również w przypadku, gdy jest to pożądane i możliwe, takie odpowiednie etery mieszane, w których grupy oksyalkylowe i alkyłowe zostały wprowadzone do cząsteczki węglowodanu takiego, jak celuloza, skrobia lub dekstryna. Następnie można również stosować takie odpowiednie etery, w których rodniki alkoholowy, zastępujący wodór grupy wodorotlenowej lub wodory grup wodorotlenowych węglowodorów o wzorze $n(C_6H_{10}O_5)$, zawiera ponadto inne pierwiastki lub grupy albo rodniki, jak np. azot, lub grupy, zawierające azot, siarkę lub podobne pierwiastki.

Do gotowego napoju można dodać, jako substancji rozpuszczającej się w nim, pochodnej węglowodanu o wzorze $n(C_6H_{10}O_5)$ omawianego rodzaju, rozpuszczalnej tylko w wodnym roztworze etanolu lub zarówno w wodnym roztworze etanolu, jak i w wodzie, np. etylo- lub metylocelulozy, albo etylo- lub metyloskrobi, albo też etylo- lub metylodekstryny. Jeżeli taka pochodna może współistnieć z danym rodzajem napoju i z materiałami, użytymi do jego wytwarzania, w warunkach roboczych, które muszą być zachowane w trakcie wytwarzania napoju, to wówczas można ją wprowadzić do wodnego roztworu etanolu o zawartości alkoholu odpowiadającej zawartości produktu końcowego, który ewentualnie może zawierać i inne istotne składniki niezbędne do wytworzenia produktu końcowego i który po zmieszaniu go z pochodną węglowodanu może być połączony z innymi składnikami niealkoholowymi. Zamiast roztworu etanolu o zawartości etanolu, odpowiadającej jego zawartości w produkcie końcowym, można, oczywiście, stosować silniejsze lub słabsze jego roztwory. Jeżeli

to odpowiada innym materiałom stosowanym do wytwarzania napojów, jak również warunkom roboczym, to wyżej omawianych eterów węglowodanów o wzorze $n(C_6H_{10}O_5)$ można dodawać do napojów alkoholowych w taki sposób, aby etery te rozpuściły się lub spęczniały w wodzie, po czym w ten sposób otrzymane roztwory lub pasty wprowadza się do wodnego roztworu etanolu lub innego odpowiedniego materiału, stosowanego do wytwarzania napoju.

Inna odmiana sposobu polega na tym, że eterów poprzednio wymienionych, rozpuszczalnych w wodnym roztworze etanolu i wodzie, dodaje się do napoju alkoholowego w taki sposób, że ich wodne roztwory wprowadza się do gotowych napojów. Stężenie wodnego roztworu eteru węglowodanu zależy przede wszystkim od ilości wody, pożądanej w gotowym napoju alkoholowym. Skoro dany napój alkoholowy ma być rozcieńczany wodą, wówczas stężenie wodnego roztworu eteru węglowodanu może być umiarkowane. Gdy jednak do napoju alkoholowego ma się dodać jedynie niewielką ilość wody, wówczas wodny roztwór rozpuszczalnego w wodzie eteru węglowodanu powinien być stężony tworząc w pewnych przypadkach zamiast ciekłego roztworu pastę lub żel.

Co zaś dotyczy dodawanych ilości odpowiednich eterów węglowodanów o wzorze $n(C_6H_{10}O_5)$, które mają zastosowanie przy wytwarzaniu napojów według wynalazku, to dotychczasowe doświadczenia wykazały, że już niewielkie ilości tych eterów węglowodanów wystarczają, aby uzyskać pożądany wynik, t. j. usunąć lub osłabić upajające działanie etanolu zawartego w napoju alkoholowym.

W większości przypadków wystarcza już dodanie 10 — 25 części wagowych odpowiedniego eteru węglowodanu o wzorze $n(C_6H_{10}O_5)$, np. etylocelulozy, na 100 części wagowych 100%-owego etanolu. Można

jednak również stosować i ilości większe, np. 30 — 60 części wagowych lub więcej, ponieważ etery węglowodanów, znamionujące niniejszy wynalazek, są całkowicie nieszkodliwe dla organizmu ludzkiego.

Gdy wytwarza się napoje alkoholowe, przeznaczone dla osób niezbyt wrażliwych na działanie etanolu, wówczas można dodawać do 100 części wagowych etanolu wzmiankowanych substancji w ilości mniejszej od 10 do 25 części.

Nie można podać wszystkich warunków, które w każdym poszczególnym przypadku dają dobre wyniki, przy czym nie da się uniknąć wstępnych doświadczeń w celu określenia, jakie warunki są odpowiednie do korzystnego traktowania określonego napoju alkoholowego i jakie warunki należy zachować przy stosowaniu pewnej określonej pochodnej węglowodanowej.

Poniższe przykłady, w których wyrażeniem „części” oznaczono części wagowe, służą do lepszego wyjaśnienia przedmiotu wynalazku.

Przykład I. W whisky, koniaku, dżinie, wiśniówce, wódce, likierach, winie lub jakimkolwiek innym napoju alkoholowym rozpuszcza się etylo- lub metylocelulozę, etylo- lub metyloskrobię, etylo- lub metylodekstrynę, rozpuszczalne w wodnym roztworze etanolu o zawartości 30 — 40% etanolu, w ilości, odpowiadającej 10 — 30% ilości etanolu, znajdującego się w cieczy podlegającej traktowaniu. Eter celulozy, skrobi lub dekstryny rozpuszcza się w napoju w ten sposób, że bądź dodaje się eteru węglowodanu do napoju, bądź też odwrotnie. Jest rzeczą korzystną przy tym mieszanie cieczy lub poruszanie naczynia, w którym znajduje się roztwór. Mieszanie przeprowadza się w dowolnym okresie czasu pomiędzy destylacją a spożyciem napoju, aby zaś zawartość alkoholu w napoju nie zmniejszała się wskutek ulatniania się lub przynajmniej zmniejszała się

nieznacznie, mieszanie należy przeprowadzać w naczyniu zamkniętym.

Taki sam wynik uzyskuje się również stosując jako materiały wyjściowe napoje o mniejszej zawartości etanolu.

Przykład II. 40 — 120 części etylo- lub metylocelulozy, etylo- lub metyloskrobi albo etylo- lub metylodekstryny, które rozpuszczają się w wodnych roztworach alkoholowych, zawierających 30 — 40% alkoholu, rozpuszcza się w 700 częściach 50%-owego alkoholu, po czym w roztworze tym rozpuszcza się 300 części cukru i w końcu dodaje 10 części esencji likieru, np. esencji alaszowo-kminkowej, curaçao albo cherry-brandy lub benedyktyny.

Przykład III. 1 000 części świeżego soku pomarańczowego miesza się z 3 600 częściami 95%-owego alkoholu, mieszani- nę pozostawia w spokoju w ciągu 8 dni, po czym przesącza się ją. Do roztworu, otrzymanego w ten sposób, dodaje się 500 — 1 500 części metylo- lub etylocelulozy, metylo- lub etyloskrobi, albo też metylo- lub etylodekstryny (które są rozpuszczalne w wodnych roztworach etanolu, zawierających 30 — 40% etanolu) w 7 900 częściach 55%-owego wodnego roztworu cukru. Zależnie od smaku dodaje się do mieszaniny 100 do 200 części esencji curaçao. Jako produkt końcowy otrzymuje się likier pomarańczowy.

Przykład IV. 400 — 1 200 części etylo- lub metylocelulozy, etylo- lub metyloskrobi albo też etylo- lub metylodekstryny, rozpuszczalnych w 30 — 40%-owym wodnym roztworze alkoholu, rozpuszcza się w 5 500 częściach 70%-owego alkoholu, po czym stale mieszając dodaje się roztwór 2 500 części cukru w 2 500 częściach wody. Po ujednorodnieniu się mieszaniny dodaje się kolejno: 0,16 części olejku cytrynowego, 0,06 części olejku koprowego, 0,06 części olejku anyżowego, 0,1 części olejku różanego, 5 części olejku kminkowego, 5 części wyciągu waniliowego i 5 części

esencji koniaku. W ten sposób otrzymuje się likier kminkowy.

Przykład V. 400 — 1 200 części etylo- lub metylocelulozy, etylo- lub metyloskrobi albo też etylo- lub metylodekstryny, rozpuszczalnych w 30 — 40%-owym wodnym roztworze etanolu, rozpuszcza się w 7 200 częściach roztworu cukru, sporządzonego z 3 200 części cukru i 4 000 części wody. Do tej mieszaniny dodaje się 3 000 części 95%-owego alkoholu, a następnie 4 części olejku ze skórek pomarańczowych, 1 część olejku macisowego i 0,5 części olejku goździkowego. Otrzymuje się likier curaçao.

Przykład VI. 240 — 720 części etylo- lub etylocelulozy, metylo- lub etyloskrobi albo też etylo- lub metylodekstryny, rozpuszczalnych w 30 — 40%-owym wodnym roztworze etanolu, rozpuszcza się w 3 800 częściach roztworu cukru, sporządzonego z 1 200 części cukru i 2 600 części wody, po czym dodaje się 2 200 części 95%-owego alkoholu, a później 4 części olejku „Angelika”, 8 części olejku z mięty pieprzowej, 3 części olejku „Cajeput”, 1 część olejku „Calmus”, 2 części olejku „Coreander”, 4 części olejku macisowego, 3 części olejku melisowego, 2 części olejku goździkowego i 3 części olejku „Isop”. Otrzymany produkt jest likierem-benedyktyną.

Przykład VII. Do gotowanej i ponownie oziębionej brzeczki piwnej dodaje się tyle rozpuszczalnej w wodzie lub w wodnych roztworach etanolu etylo- lub metylocelulozy, etylo- lub metyloskrobi albo wreszcie metylo- lub etylodekstryny, żeby ilość ta odpowiadała 10 — 30% etanolu w gotowym piwie.

Po dodaniu eteru węglowodanu do brzeczki poddaje się ją fermentacji i przerabia w zwykły sposób na piwo. Ponieważ uprzednio wymienione etery węglowodanów są obojętne na działanie wszelkich procesów występujących podczas otrzy-

mywania piwa, można ich więc dodawać w dowolnej fazie wytwarzania piwa. Tak np. można ich dodawać już do wody używanej do wytwarzania zacieru.

Przykład VIII. Do soku winogronowego lub moszczu dodaje się tyle rozpuszczalnej w wodzie i w wodnych roztworach etanolu etylo- lub metylocelulozy, etylo- lub metyloskrobi albo też etylo- lub metylodekstryny, aby ilość ta wynosiła 10 — 30% ilości alkoholu, zawartego ewentualnie w gotowym winie. Po dodaniu eteru węglowodanu sok lub moszcz poddaje się fermentacji i przerabia w znany sposób na wino.

Jest rzeczą jasną, że wytwarzanie wina szampańskiego lub innych musujących win może być również objęte powyższym przykładem.

Przykład IX. Sposób postępowania taki sam, jak w powyższych przykładach, z tą jedynie różnicą, że zamiast stosowanego w poprzednich przykładach eteru alkylowego stosuje się w tym przykładzie rozpuszczalny w wodzie i w wodnych roztworach etanolu eter oksyalkylowy, np. eter glikolowy celulozy, eter glikolowy skrobi lub eter glikolowy dekstryny, albo też eter glicerynowy celulozy, eter glicerynowy skrobi i eter glicerynowy dekstryny. Ilość dodawanego materiału jest taka sama, jak w poprzednich przykładach.

Przykład X. Sposób postępowania taki sam, jak to opisano w przykładach I — VIII, z tą jedynie różnicą, że zamiast stosowanych w nich prostych eterów alkylowych, w przykładzie niniejszym stosuje się mieszane etery alkylowe, które rozpuszczają się w wodzie i w wodnych roztworach etanolu, np. metyloetyloeter celulozy, metyloetyloeter skrobi lub metyloetyloeter dekstryny, w takich samych ilościach, jak w wyżej podanych przykładach.

Przykład XI. Sposób postępowania

taki sam, jak w przykładach I — VIII, z tą jedynie różnicą, że zamiast stosowanych w nich eterów alkylowych używa się rozpuszczalnej w wodzie i w wodnych roztworach etanolu mieszaniny oksyalkyloalkyloeteru, np. eteru etylowego oksyetylocelulozy, eteru etylowego oksyetyloskrobi, eteru etylowego oksyetylodekstryny, eteru etylowego 1 : 2 - dwuhydroksypropylocelulozy albo 1 : 2 - dwuhydroksypropyloskrobi albo też 1 : 2 - dwuhydroksypropylodekstryny w takich samych ilościach, jak w podanych wyżej przykładach.

Etylocelulozę, stosowaną w przykładach I — VIII, otrzymuje się np. sposobem, opisanym w przykładach II, VI i XI patentu angielskiego nr 12 854/12 lub nr 6 035/1913. Etylocelulozę rozpuszczalną w wodzie i w wodnych roztworach etanolu, otrzymywaną według sposobu opisanego w pierwszej części przykładu patentu angielskiego nr 149 320, wyodrębnia się przez rozcieńczenie surowej mieszaniny reakcyjnej wodą, zobojętnienie i, o ile jest to konieczne, sączenie, wytrącenie etylocelulozy przez gotowanie roztworu w ciągu kilku minut, zebranie osadu na filtrze ogrzewanym gorącą wodą, wymycie gorącą wodą i wysuszenie.

Etylocelulozę rozpuszczalną w wodzie i w wodnych roztworach etanolu otrzymuje się również za pomocą chlorowcoalkylów, np. chlorku etylu, jako środków alkylujących. Postępuje się np. w ten sposób, że 1 000 części dowolnego gatunku celulozy zanurza się w 20 000 częściach 30% -owego ługu sodowego, alkalicelulozę odciska aż do chwili, gdy jej waga wyniesie 2 500 części, po czym do alkalicelulozy dodaje się mniej więcej 460 części węglanu sodu. Alkalicelulozę, otrzymaną w ten sposób, ogrzewa się w ciągu 12 godzin do 110°C w autoklawie obrotowym z 1 600 częściami chlorku etylu, ewentualnie rozcieńczonego benzenem. Z otrzymanej masy w dowolny

znany sposób można wyodrębnić etylocelulozę, np. przez wymywanie masy gorącą wodą na lejku ogrzewanym gorącą wodą, po czym etylocelulozę rozpuszcza się w wodzie. W razie potrzeby wodny roztwór sący się, a z przesączu przez ogrzanie wytrąca się etylocelulozę, osad zbiera się, wymywa gorącą wodą na lejku ogrzewanym gorącą wodą i suszy.

Inny sposób otrzymywania etylocelulozy rozpuszczalnej w wodzie i wodnym roztworze etanolu polega na tym, że etyluje się alkalicelulozę, całkowicie lub częściowo uwolnioną od wody. Tak np. 1 000 części celulozy nasycy się 18% -owym ługiem sodowym, a nadmiar ługu odciska się aż do chwili, gdy waga alkalicelulozy wyniesie 3 800 części. Produkt, otrzymany w ten sposób, rozdziera się na włókna i suszy pod ciśnieniem zmniejszonym dopóty, aż jego waga wyniesie 1 910 części. Tę alkalicelulozę etyluje się następnie w ciągu 10 godzin w temperaturze 110°C za pomocą 800 części chlorku etylu, ewentualnie rozcieńczonego benzenem, po czym etylocelulozę wyodrębnia się z mieszaniny reakcyjnej za pomocą jednej ze znanych metod.

Jeszcze inny sposób otrzymywania etylocelulozy rozpuszczalnej w wodzie i wodnym roztworze etanolu polega na tym, że celulozę miesza się z ługiem sodowym i mieszaninę etyluje za pomocą chlorku etylu lub siarczanu dwuetylowego. W naczyniu służącym do rozdzielania włókien traktuje się np. 1 000 części celulozy 1 000 części 50% -owego roztworu ługu sodowego i w ten sposób otrzymaną alkalicelulozę ogrzewa w ciągu 12 godzin w temperaturze 96°C z 2 000 — 4 000 częściami chlorku etylu. Otrzymaną etylocelulozę wyodrębnia się z mieszaniny reakcyjnej za pomocą jednej ze znanych metod.

Inny jeszcze sposób otrzymywania etylocelulozy rozpuszczalnej w wodzie i w

wodnych roztworach etanolu polega na tym, że za pomocą chlorku etylu lub siarczanu dwuetylowego etyluje się dokładnie mieszaninę celulozy z ługiem sodowym i stałym wodorotlenkiem sodu. Na przykład 1 000 części celulozy miesza się z 700 — 960 częściami 50%-owego ługu sodowego i 200 częściami sproszkowanej sody żrącej, a otrzymaną w ten sposób alkaliceleulozę etyluje się w ciągu 12 godzin w temperaturze 100°C za pomocą 1 000 — 2 000 części chlorku etylu. Etyloceleulozę wyodrębnia się z surowej mieszaniny reakcyjnej jedną ze znanych metod.

Następnie etyloceleulozę rozpuszczalną w wodzie i wodnych roztworach etanolu otrzymuje się również w ten sposób, że mieszaninę celulozy, ługu sodowego, węglanu sodu oraz stałego wodorotlenku sodu etyluje się siarczanem dwuetylowym lub chlorkiem etylu. Na przykład miesza się 1 000 części celulozy, 960 części 50%-owego ługu sodowego, 200 części sproszkowanego wodorotlenku sodu i 470 części węglanu sodu, a otrzymaną w ten sposób alkaliceleulozę etyluje się w ciągu 12 godzin w temperaturze 110°C za pomocą 800 — 1 600 części chlorku etylu (który może być rozcieńczony benzenem), po czym etyloceleulozę wyodrębnia się z surowej mieszaniny reakcyjnej jedną ze znanych metod.

Metyloceleulozy, rozpuszczalne w wodzie i wodnych roztworach etanolu i wymienione w powyższych przykładach, można otrzymywać według jednego ze znanych sposobów, np. tak, że alkaliczny roztwór produktu przemiany celulozy lub pochodnej celulozy, rozpuszczalnej w ługu sodowym, alkyluje się siarczanem dwumetylowym, jak to opisano w przykładach I — VI patentu angielskiego nr 12 854/1912, lub też przez metylowanie za pomocą siarczanu dwumetylowego (w umiarkowanej temperaturze), np. w temperaturze pokojowej lub 40 — 50°C, albo za pomocą

chlorku metylu (w podwyższonej temperaturze, np. w 70 — 80°C) jednej z wyżej opisanych alkaliceleuloz, stosowanych do otrzymywania etyloceleulozy.

Co dotyczy etyloskrobi, metyloskrobi i etylo- i metylodekstryń, które zastosowano w przykładach I — VIII, to można je otrzymywać np. sposobem, podanym w przykładzie II w patencie angielskim nr 3 370/1934, lub przez wytwarzanie alkaliszkrobi albo alkalidekstryń odpowiednio do przepisów podanych powyżej w odniesieniu do celulozy i przez następne traktowanie siarczanem dwuetylowym lub chlorkiem etylu albo siarczanem dwumetylowym lub chlorkiem metylu w sposób opisany w odniesieniu do otrzymywania metyloceleulozy.

Ponieważ sposób otrzymywania alkaliceleulozy, w którym stosuje się nadmiar alkaliów usuwany następnie przez odciskanie, nie może być zastosowany w przypadku skrobi lub dekstryń, więc alkalidekstryń lub alkaliskrobie należy zadawać taką ilością ługu sodowego, aby ich zawartość wodorotlenku sodu odpowiadała zawartości ługu sodowego w alkaliceleulozie po odcisnięciu.

Wyodrębnianie etylo- lub metyloskrobi albo etylo- lub metylodekstryń z mieszanin reakcyjnych przeprowadza się podobnie, jak to opisano wyżej w przypadku etylo- lub metyloceleulozy, gdy chodzi o wyodrębnienie etylo- lub metyloskrobi albo dekstryń nierozpuszczalnych w gorącej wodzie. W przypadkach, w których etylo- lub metyloskrobie albo dekstryń są rozpuszczalne w wodzie gorącej, wyodrębnienie uskutecznia się przez rozpuszczenie produktu reakcji w wodzie, dializowanie wodnego roztworu, a następnie odparowanie aż do suchości lub wytrącenie zdializowanego roztworu mieszaniną alkoholowo-eterową lub w sposób podobny.

Oksyalkyloetery, wymienione w przy-

kładzie X, np. oksyalkyloeter węglowodoru o wzorze $n(C_6H_{10}O_5)$, rozpuszczalne w wodzie i wodnych roztworach etanolu, można otrzymywać np. w ten sposób, że celulozę, skrobię lub dekstrynę traktuje się mocnym ługiem potasowcowym lub mieszaniną ługu sodowego i sproszkowanego wodorotlenku sodu albo też sproszkowanym wodorotlenkiem sodu (np. według patentów angielskich nr 163 018 i 149 318), po czym produkt, otrzymany w ten sposób, oksyalkyluje za pomocą chlorowcohydryny lub tlenku alkylenu na zimno albo w temperaturze podwyższonej.

Na przykład 1 000 części celulozy, skrobi albo dekstryny miesza się z mieszaniną 500 części 50%-owego ługu sodowego i 500 części sproszkowanego wodorotlenku sodu, albo też 1 000 części celulozy, skrobi lub dekstryny miesza się z mieszaniną 1 500 części 50%-owego ługu sodowego i 750 części sproszkowanego wodorotlenku sodu, po czym traktuje się w ciągu 10 godzin w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, np. w 50 — 70°C, 3 000 — 4 000 części etylenochlorohydryny lub 2 000 — 3 000 części tlenku etylenu w celu wprowadzenia grupy oksyalkylowej. Surowy produkt reakcji rozpuszcza się w wodzie, a wodny roztwór, który w razie potrzeby zobojętnia się lub zakwasza, dializuje się dotąd, aż będzie on wolny od elektrolitów. Zdializowany roztwór odparowuje się następnie do suchości lub też wytrąca mieszaniną eterowo-alkoholową i suszy. Alkalicelulozę, otrzymaną w ten sposób, że 1 000 części celulozy zanurza się w nadmiarze 30%-owego ługu sodowego, po czym alkaliceleulozę odciska się aż do uzyskania wagi 3 500 części, albo też alkaliskrobię lub alkalidekstrynę, otrzymaną przez zmieszanie 1 000 części skrobi lub dekstryny z 2 500 części 30%-owego ługu sodowego, traktuje się za pomocą 2 000 części tlenku etylenu lub tlenku propylenu w ciągu 12 godzin w

temperaturze pokojowej, po czym produkt reakcji obrabia się jedną z wyżej opisanych metod.

Mieszane alkyloetery celulozy, skrobi lub dekstryny otrzymuje się w ten sposób, że albo traktuje się celulozę, skrobię lub dekstrynę w obecności alkaliów żrących mieszanymi siarczanami alkylowymi takimi, jak siarczan metyloetylowy, według wyżej opisanej metody otrzymywania prostych alkyloeterów, albo też traktuje się celulozę, skrobię lub dekstrynę w obecności alkaliów żrących środkiem alkylującym, takim jak siarczan dwualkylowy lub chlorowcoalkyl, w ten sposób, że tak otrzymany alkyloeter wykazuje niższe stopnie zalkylowania, po czym produkt ten traktuje się środkiem alkylującym, takim jak siarczan dwualkylowy lub chlorowcoalkyl, który zawiera inną grupę alkylową.

Na przykład celulozę, skrobię lub dekstrynę można traktować według sposobów opisanych w patentach angielskich nr 177 810, 203 346, 203 347 lub 374 964, według których otrzymuje się pochodne etylowe lub metylowe o bardzo niskim stopniu zalkylowania, po czym produkt ten przeprowadza się w odpowiedni alkali-związek według jednego z wyżej opisanych sposobów otrzymywania alkaliceleulozy, alkaliskrobi lub alkalidekstryny. Otrzymane w ten sposób alkalialkylocelulozy, alkalialkyloskrobie lub alkalialkylodekstryny traktuje się następnie siarczanem dwumetylowym lub chlorkiem metylu w przypadku, gdy produkt o niższej zawartości etylu ma być dalej eteryfikowany, lub też siarczanem dwuetylowym lub chlorkiem etylu w przypadku, gdy produkt wstępnie zmetylowany ma być eteryfikowany dalej.

Otrzymane w ten sposób mieszane alkyloetery celulozy, skrobi lub dekstryny mogą być wyodrębniane z mieszaniny reak-

cyjnej w podobny sposób, jak w przypadku zwykłych alkyloeterów.

Alkylooksyalkyloetery, wymienione w przykładzie XI, otrzymuje się w ten sposób, że oksyalkyloetery celulozy, skrobi lub dekstryny, otrzymywane np. według sposobu opisanego powyżej, poddaje się alkylowaniu.

Jako materiał wyjściowy do tych procesów alkylowania można stosować oksyalkyloetery celulozy, skrobi lub dekstryny o niższym stopniu zalkylowania, np. oksyalkyloetery celulozy, które opisano w patencie angielskim nr 231 807, lub oksyalkyloetery skrobi albo dekstryny, które otrzymuje się według metod opisanych w patencie angielskim nr 231 807 w zastosowaniu do otrzymywania eterów oksyalkylocelulozy albo też oksyalkyloetery celulozy, skrobi lub dekstryny o wysokim stopniu zalkylowania, np. oksyalkyloetery celulozy, skrobi lub dekstryny, rozpuszczalne w wodnych roztworach etanolu i wodzie, jak to opisano wyżej, albo jakiegokolwiek inny oksyalkyloeter celulozy, skrobi albo dekstryny otrzymany jedną ze znanych metod.

Oksyalkyloetery celulozy, skrobi lub dekstryny można alkylować jedną ze znanych metod wyżej opisanych w zastosowaniu do otrzymywania alkyloeterów celulozy, skrobi lub dekstryny.

W przypadku, gdy oksyalkyloetery celulozy, skrobi lub dekstryny są rozpuszczalne w ługu sodowym, wówczas alkylowanie może być dokonywane w ten sposób, że ich roztwory w alkaliach żrących traktuje się siarczanem dwualkylowym w wyżej opisany sposób lub odpowiednio sposobami według patentów angielskich nr 12 854/1912 lub 3 370/1914.

Oksyetyloetyloeter węglowodanu o wzorze $n(C_6H_{10}O_5)$, zwłaszcza nadający się do zastosowania w sposobie według wynalazku, otrzymuje się np. jak następuje.

200 części 50%-owego ługu sodowego o temperaturze 15°C miesza się, uciera lub

ugniata z 300 częściami sproszkowanego wodorotlenku sodu, aż do otrzymania jednorodnego produktu. Podczas mieszania masę należy chłodzić tak, aby temperatura nie podniosła się powyżej 36 — 40°C.

Do mieszaniny stałego wodorotlenku sodu z ługiem sodowym wprowadza się małymi porcjami w temperaturze 9 — 12°C 100 części celulozy, skrobi lub rozpuszczalnej skrobi albo dekstryny, po czym masę miesza się, urabia względnie ugniata, aż do osiągnięcia całkowitej jednorodności.

Po ugniataniu, trwającym około 1½ — 2 godzin, masę utrzymuje się w ciągu 12 godzin w temperaturze 10 — 15°C.

Otrzymaną w ten sposób alkalicelulozę, alkaliskrobię lub alkalidekstrynę umieszcza się w autoklawie obrotowym, po czym dodaje 450 części silnie ochłodzonego tlenku etylenu i autoklaw zamyka. Po 12-godzinym obracaniu autoklawu w temperaturze pokojowej masę pozostawia się jeszcze w ciągu 12 godzin w autoklawie, po czym otwiera się go i do masy reakcyjnej dodaje się 400 części silnie ochłodzonego chlorku etylu. Autoklaw zamyka się ponownie i w ten sposób ogrzewa, aby znajdującą się w nim masa reakcyjna mniej więcej w ciągu 1½ do 2 godzin osiągnęła temperaturę 110°C; w tej temperaturze utrzymuje się masę w ciągu 10 godzin, po czym autoklaw stygnie, a gotową masę reakcyjną, która w przypadku użycia celulozy stanowi miękką ciastowatą papkę, w przypadku zaś użycia skrobi, skrobi rozpuszczalnej i dekstryny — białą rzadszą papkę, rozpuszcza się w 2 000 części wagowych wody, po czym roztwór zubożająco się rozcieńczonym kwasem siarkowym i poddaje dializie.

Gdy produkt dializy jest już całkowicie pozbawiony elektrolitu, wówczas zdializowany roztwór sączy się, a przesącz odparowuje do sucha w próżni.

Produkt końcowy, w przypadku celulozy stanowi miękką masę żywcowatą, a w przypadku skrobi, skrobi rozpuszczalnej i dekstryny — gęsty, lecz jeszcze ciekły syrop, jest rozpuszczalny w wodzie, w alkoholu o wszelkim stężeniu, w benzenie i w całym szeregu innych rozpuszczalników organicznych.

Określenie „węglowodan o wzorze $n(C_6H_{10}O_5)$ ”, użyte w opisie i zastrzeżeniach, obejmuje wszystkie ciała, należące do układów nr 4 764 — 4 744 włącznie dzieła Beinsteina „System der organischen Verbindungen”, Berlin 1929, strona 144.

Wyrażenie „celuloza” obejmuje zarówno w opisie, jak i zastrzeżeniach, celulozę, produkty jej przemiany i utlenienia, takie jak wodzian celulozy, hydroceluloza, oksyceluloza i podobne.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania napojów alko-

holowych, znamienny tym, że do napoju alkoholowego w stanie gotowym albo w jakimkolwiek okresie wytwarzania go dodaje się co najmniej jednego eteru węglowodanu o wzorze $n(C_6H_{10}O_5)$, rozpuszczalnego w napoju alkoholowym.

2. Sposób wytwarzania napojów alkoholowych według zastrz. 1, znamienny tym, że do napoju alkoholowego w stanie gotowym albo w jakimkolwiek okresie jego wytwarzania dodaje się co najmniej jednego eteru węglowodanu o wzorze $n(C_6H_{10}O_5)$, rozpuszczalnego w wodnym etanolu i wodzie.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że eter węglowodanu wprowadza się przynajmniej do jednego materiału surowego, zastosowanego do wytwarzania napoju alkoholowego.

Leon Lilienfeld.

Zastępca: Inż. S. Pawlikowski,
rzecznik patentowy.