

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Razred 55 (3)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1. Marta 1932.

## PATENTNI SPIS ŠT. 8724

Dr. Lilienfeld Leon, kemičar, Wien, Avstrija.

Postopek za izdelovanje novih spojin celuloze.

Prijava z dne 25. marca 1930.

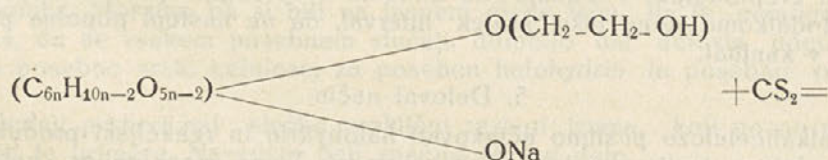
Velja od 1. junija 1931.

Zahtevana prvenstvena pravica z dne 25. marca 1929. (Anglija).

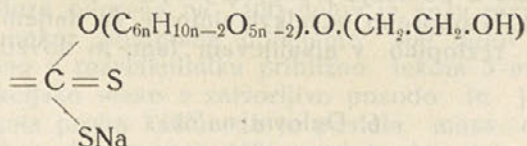
Glasom izuma se dosežejo tehniško dragocene spojine celuloze, ako se xant-hogenirajo oxyalkilderivati celuloze, koji se dobijo s tem da se pusti na celulozo ali na njoj blizu stoječe presnovilne produkte učinkovati oxyalkylirajoča sredstva v prisol-nosti bazične snovi, zlasti jedkega alkalija.

Glasom svojega načina tvorjenja, svojega kemičnega zadržanja in podatkov analize so spojine celuloze v svojem prostem stanju O-oxyalkylceluloza xant-hogen-ki-sline (ditkiokarbonkislina-esteri O-oxyalkylceluloz) in v obliki svojih soli oxyalkylceluloza-xanthati (soli dithiokarbonkislina-esterov O-oxyalkylceluloz).

Reakcija, koja vodi do tvorjenja spojin celuloze, se more za najenostavnejše predstavnike pokazati z naslednjimi enačbami, v kojih služita kot primera monoceluloza-aether aethylenglykola in  $\alpha$ -monocelulozaaether glycerina:

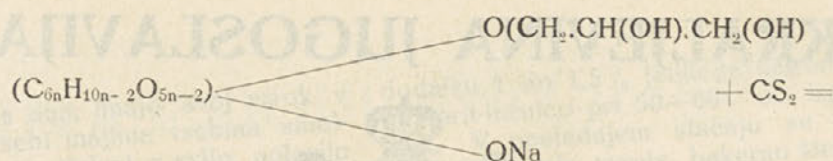


natriumalkoholat monoceluloza-aethylenglikolaethera.

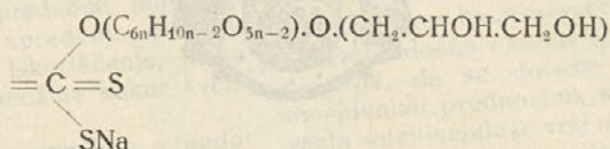


xanthat monoceluloze-aethylenglykol-aethera.





natriumalkoholat  $\alpha$ -monoceluloza-glycerinaethera.



xanthat  $\alpha$  monoceluloza glycerinaetherov.

Glasom izuma izdelani produkti so tu označeni sicer kot xantati oxyalkilderivatov (aetherov) celuloze ali kot O oxyalkylceluloza xanthati. S tem pa ni nameravano, da se ta izum omeji na določene kemične formule ali definicije, in sicer ne iz enostavnega razloga, ker kljub temu, da je zelo verjetno, da so glasom izuma izdelani produkti spojine odnosno derivati naznačenih tip, vendar njih sestava in kemična struktura nista popolnoma sigurno ugotovljeni.

Postopek se more izvesti na različne načine; v naslednjem bodo opisani važnejši delovni načini:

#### 1. Delovni način.

Na alkalcelulozo pustimo učinkovati halohydrin, surovi reakcijski produkt peremo in potem obdelujemo z močno raztopino jedkega alkalija in z žveploogljikom.

#### 2. Delovni način.

Na alkalcelulozo pustimo učinkovati halohydrin, dovedemo reakcijski produkt, ne da bi ga prali, skupaj z nadaljno množino raztopine jedkega alkalija in ga končno obdelujemo z žveploogljikom.

#### 3. Delovni način.

Alkalcelulozo izpostavimo učinkovanju halohydrina in sirovi, neprani reakcijski produkt se, ne da bi bil opremljen s svežo množino raztopine jedkega alkalija, obdeluje z žveplo ogljikom.

#### 4. Delovni način.

Alkalcelulozi dodamo istočasno ali drug za drugim (v poljubnem vrstnem redu) halohydrin in žveploogljik; v slučaju da dodamo žveploogljik pred halohydrinom, sme ležati med dodalkoma samo tako kratek interval, da ne nastopi popolna presnova alkalceluloze v xanthat.

#### 5. Delovni način.

Na alkalcelulozo pustimo učinkovati halohydrin in reakcijski produkt, t. j. oxyalkylaether celuloze izoliramo iz reakcijske zmesi. To se more na pr. zgoditi s tem, da reakcijsko maso, v danem slučaju po izpiranju, raztopimo v razredčeni raztopini jedkega alkalija, tako pridobljeno raztopino ako je potrebno, potem filtriranja, centrifugiranja, oborenja in dekantiranja ali pod. oprostimo od nereztopljenih deležev in raztopljeno oxyalkylcelulozo izoborimo s pomočjo kislo reagirajoče snovi ali odvodnevalnega sredstva, primeroma alkohola. Izoboreno oxyalkylcelulozo (v danem slučaju po izvršenem pranju in sušenju) zopet raztopimo v alkalijevem lugu in dovedmo raztopino skupaj z žveploogljikom.

#### 6. Delovni način.

Postopek se upravlja po delovnem načinu 5, vendar z razliko, da iz obdelave alkalceluloze s halohydrinom nastalo reakcijsko maso peremo in jo nato, v danem slučaju po sušenju, dovedemo skupaj z raztopino jedkega alkalija take jačine, da poda



oxyalkylcelulozi pridodana množina skopno z v njej morda vsebovano vodo tako razmerje vode napram jedkemu alkaliju in celulozi, kakršno pač želimo imeti v raztopini ali pasli, koja je določena v tehniške svrhe ali za izolacijo oxyalkylceluloza-xanthata nakar raztopino, pasto ali suspenzijo (karakter in videz reakcijske zmesi v tej stopnji zavisi od množine v njej vsebovanega alkali-topljivega oxyalkylderivata celuloze) izpostavimo učinkovanju žveploogljika.

#### 7. Delovni način.

Na alkaliceleulozo pustimo učinkovati halohydrin, dovedemo reakcijski produkt, ne da bi ga prali, skupaj s tako množino vode in/ali jedkega alkalija, koja poda skupno z v alkaliceleulozi vsebovanim jedkim alkalijem in vodo tako jačino raztopine jedkega alkalija in tako razmerje slednje napram oxyalkylceluloza-xanthatu, kakor je to zaželeno za raztopino ali pasto, koja je določena v tehniške svrhe ali za izolacijo oxyalkylceluloza-xanthata, nato izpostavimo raztopino, pasto ali suspenzijo (značaj in videz reakcijske mase v tej stopnji zavisi od vsebovane množine alkali-topljivega oxyalkylderivata celuloze) učinkovanju žveploogljika.

Izrecno bodi ugotovljeno, da ni nameravano, da se izum omeji na pravkar opisane izvedbene oblike postopka in nadalje, da se morejo O-oxyalkylderivati celuloze (ali njenih presnovilnih produktov) izdelovati po kateremkoli v to svrhu primernem postopku, t. j. n. pr. po tu opisanih ali po onih, koji so podani v angl. pat. spisu št. 231807 ali po kakršnikoli drugih postopkih.

Po obdelovanju z žveploogljikom se morejo končni produkti čistiti ali izolirati iz reakcijskih zmesi odn. in njih v danem slučaju filtriranih raztopin, koje morejo biti v danem slučaju nevtralizirane s slabotno kislino, n. pr. očetno kislino. Izolacija se vrši potom izpolnenja s kakim alkoholom, n. pr. methyl- ali aethyl-alkoholom ali s kako solno raztopino, n. pr. z raztopino kuhinjske soli ali raztopino aluminijeve soli ali pod., ali z ogljikovo kislino, žveplenasto kislino, natrijevim bisulfitom ali pod. Raztopine se morejo očistiti tudi s pomočjo dialize.

V mnogih slučajih je čiščenje ali izoliranje odveč, ker je sirovi reakcijski produkt lahko topljiv v raztopinah jedkega alkalija in podaja pri tem raztopine, koje vsebuje malo ali sploh nikakih neraztopljenih sestavin.

Nadaljna obdelava produktov v umetne niti ali druge produkte je opisana in zahtevana v prijavi P 309/30.

Produkti izuma, torej oxyalkylceluloza-xanthati so lahko topljivi v jedkem alkaliju in vodi. Pri okisanju dajo koagulate ali oborine, koje so v vodi netopljive. S težko-kovinskimi solmi, n. pr. cinkovimi ali bakrenimi solmi, dajo soli dotičnih kovin.

Da so oxyalkylaetheri celuloze dostopni xanthat-reakciji, je presenetljivo, ako pomislimo, da je vsaj ena (in če je samo ena, potem najbrže reakcije najbolj zmožna) hydroxylskupina molekula celuloze preložena vsled oxyalkyl-skupine. Nadalje je važno, da se v nasprotju k celulozi sami, xanthat-reakcija vrši z lahkoto že v prisolnosti razredčenih alkali-raztopin. (Glej delovne načine 5—7 in primere 17—22).

Ta izvedbena oblika predmetnega postopka omogoča združitev procesa sulfidiranja in topljenja v eno operacijo.

Nemogoče je podati vsak pogoj, koji dovede v vsakem posameznem slučaju do željenega uspeha. Moramo pa si biti na jasnem glede tega, da je nemogoče opustiti predpoizkuse, da se vsakem posebnem slučaju določijo oni delovni pogoji, koji so sposobni za posebno vrsto celuloze, za poseben halohydrin in posebno vrsto xanthogeniranja.

Naslednji primeri naj služijo praktični razlagi izuma, koji pa na noben način ni omejen na te primere. Navedeni deli značijo utežne dele.

#### Primer 1:

1000 delov lesne slaničnine (vlažnost 9—10%) ali 1000 delov bombažnega lintera (vlažnost 7—8%) prepojimo z 20000 deli 18%-nega natronovega luga pri 15° C in pustimo reakcijsko zmes stali pri sobni temperaturi tekem 3 ur. Po preteku tega časa se alkaliceleuloza odpreša na 3400 delov in se v razvlaknilniku drobi 3 ure dolgo pri 12—15° C, nakar polagoma dodajamo 100 delov  $\alpha$ -monochlorhydrina in gnetemo reakcijsko maso v razvlaknilniku približno tekem 3 ur pri 20° C. Po preteku tega časa denemo reakcijsko maso v zalvorljivo posodo in jo držimo v njej 21 ur pri 20° C. Po tem odvzeta proba kaže, da je postala masa deloma topljiva v razredčenem natronovem lugu (primeramo 10%-nem) in da daje filtrirana raztopina pri okisanju z razredčeno žvepleno kislino voluminozno usedlino.

Reakcijska masa se nato filtrirni preši ali na kolirnem suknu opere z vodo tako, da zgubi alkalij in se nato odpreša na približno tri ali štirikratno težo izhodiščne.



celuloze. Vodna vsebina cdprešanega produkta se določi s tem, da se proba suši pri 105°.

Nato se masa (pri 15°C) dobro premeša s tako množino vode in jedkega natrona, da vsebuje ob upoštevanju v njej vsebovane vode 20.000 delov 18%-nega natronovega luga.

Reakcijska zmes se drži sedaj tri ure dolgo pri sobni temperaturi, se nato odpreša na 3400—4000 delov in se v razvlaknilniku drobi tri ure dolgo pri 12—13°C. Neposredno po tej drobitvi dodamo 600 delov žveploogljika, denemo maso vzatvorljivo posodo in jo pustimo v njej 10 ur pri 19—20°C. Nato se prebitni žveploogljik odpiha, kar traja približno 15 minut, in xanthirano maso raztopimo v vodi in jedkemu natronu n. pr. tako, da nastane raztopina, koja vsebuje približno 5—7% suhe oslaline opranega in prešanega oxyalkyliranega produkta in 8% jedkega natrona.

Raztopina, koja je praktično brez netopljivih deležev, se da oboriti s solnimi raztopinami, n. pr. z močno raztopino amonijevega klorida ali natrijevega klorida ali amonijevega sulfata, ali z alkoholom ali kislina, n. pr. z žvepleno kislino, solno kislino ali s kislini solmi primeramo z natrijevim bisulfatom.

Našlo se je, da je oborina, koja dobimo vsled dodatka aethyl- ali methylalkohola ob burkanju, ako se ista nabere na filtru, opere nekolikokrat z alkoholom, osveži z aetherom in posuši pri sobni temperaturi ob zmanjšanem tlaku, skoraj brezbaravna, kosmičasta ali drobtinasta substanca, koja se topi v raztopini jedkega alkalija. Njene raztopine se oborijo z okisanjem, n. pr. žvepleno kislino. Analiziran po Zeisel-u pada tako z alkoholom kakor tudi z žvepleno kislino izločeno, oprano in posušeno telo 1,79%  $C_3H_7O$ .

Ako se vsaka od obeh substanc kuha na protitočnom hladilniku z 20%-nim alkoholičnim kalijevim lugom in z 20%-nim vodenim kalijevim lugom tekem 24 ur, in se 4 probe se operejo od alkalija, se ekstrahirajo in posuše z alkoholom in aetherom, in se v njih vsebovana množina  $C_3H_7O$  določi po Zeisel-u, podajo analize naslednje vrednosti na  $C_3H_7O$ :

1. Z alkoholom oborjeno in z alkoholičnim kalijevim lugom kuhano telo: 1,93%.
2. Z alkoholom oborjeno in z vodenim kalijevim lugom kuhano telo: 1,89%.
3. Z žvepleno kislino oborjeno in z alkoholičnim kalijevim lugom kuhano telo 1,78%.
4. Z žvepleno kislino oborjeno in z vodenim kalijevim lugom kuhano telo: 1,91%.

Primer 2: Delovni način kakor v primeru 1, z razliko, da se ne uporablja 100 temveč 200 delov  $\alpha$ -monochlorhydrina. Obdelava xanthata se vrši kot v primeru 1.

Lastnosti končnega produkta in njegovih raztopin so slične onim produktom, koji so bili dobljeni glasom primera 1.

#### Vrednosti za $C_3H_7O$ :

1. z žvepleno kislino oborjeno telo: 2,78%.
2. Z žvepleno kislino oborjeno in z alkoholičnim kalijevim lugom kuhano telo: 2,62%.
3. Z žvepleno kislino oborjeno in z vodenim kalijevim lugom kuhano telo: 2,81%.

Primer 3: Delovni način kot v primeru 1, z razliko, da se ne uporablja 100 temveč 300 delov  $\alpha$ -monochlorhydrina. Odprešanje mase, koja sestoji iz O-oxyalkyliranega produkta in natronovega luga, se pokaže nekoliko težja nego v primerih 1 in 2 in se mora vršiti polagoma in korakoma.

Lastnosti končnega produkta in njegovih raztopin so slične onim produkta dobljenega po primeru 1.

Primer 4: Postopek se izvaja kot v primeru 1, z razliko, da se namesto 100 delov  $\alpha$ -monochlorhydrina doda alkal celulozi 100 delov aethylenchlorhydrina. Obdelovanje xanthata se vrši kakor v primeru 1.

Lastnosti končnega produkta in njegovih raztopin so slične onim produkta po primeru 1.

Primer 5: Postopek kot v primeru 4, z razliko, da se alkal celulozi ne doda 100, temveč 200 delov aethylenhydrina. Obdelovanje xanthata se vrši kakor v primeru 1.

Lastnosti končnega produkta in njegovih raztopin so slične onim po primeru 1 doseženega produkta.



Primer 6: Delovni način kakor v kateremkoli predidocih primerov, z razliko, da se reakcijska masa neposredno po triurnem gnetenju pere z  $\alpha$ -monochlorhydrinom in nato nadalje obdeluje po enem predidocih primerov.

Lastnosti končnega produkta so slične onim po predidocih primerih izdelanih produktov.

Primer 7: Delovni način kakor v kateremkoli predidocih primerov, z razliko, da se iz procesa oxyalkyliranja nastala reakcijska masa, ne da bi se prala, prepoji z 16600 deli 18%-nega natronovega luga od 15°C, nakar se potem vrši odprešanje, razdrobitev in sulfidiranje skratka nadaljna obdelava kakor v predidocih primerih.

Lastnosti končnega produkta in njegovih raztopin so slične onim po predidocih primerih dobljenih produktov.

Primer 8: 1000 delov lesne staničnine (vlažnost 9—10%) ali 1000 delov bombažnega lintera pamučno tkanje (vlažnost 7—8%) prepojimo z 20 000 deli 18%-ne raztopine jedkega natrona od 15°C in pustimo reakcijsko zmes stati 3 ure pri sobni temperaturi. Po tem času odprešamo alkalicelulozo na 3400 delov, jo drobimo tri ure dolgo v razvlaknilniku pri 12—13°C in ji nato polagoma dodamo 100 delov  $\alpha$ -monochlorhydrina. Nato reakcijsko maso nadalje gnetemo u razvlaknilniku približno tri ure dolgo pri 20°C, jo denemo nato v zatvorljivo posodo in jo tam prepustimo 21 ur samo sebi pri 20°C.

Po preteku tega časa dodamo 600 delov žveploogljika, kojeg pustimo učinkovati tekom 8 ur pri 19—20°C.

Nato tekom 15—20 minut odpihavamo prebitni žveploogljik in raztopimo xanthat primeroma v taki množini jedkega natrona in vode, da vsebuje raztopina xanthata 5 do 6% izhodiščne celuloze in 8% NaOH.

Raztopina je praktično brez natopljivih deležev in se da oboriti z močnimi solnimi rastopinami, na pr. amonijevega klorida, natrijevega klorida, amonijevega sulfata ali z alkoholom, kislinami, na pr. z žvepleno kislino ali solno kislino ali kislini solmi na pr. z natrijevim bisulfatom. Ako se oborina, koju pridobimo vsled dodatka aethyl- ali methylalkohola ob burkanju, nabere na filtru, opere nekolikokrat z alkoholom, osveži z aetherom in suši pri sobni temperaturi ob zmanjšanem tlaku, je produkt skoro brezbarvna, kosmičasta ali drobtinasta substanca, koja se lahko topi v raztopini jedkega alkalijskega in v vodi. Obe raztopini dasta pri okisanju, na pr. z žvepleno kislino, oborine. Analitični rezultati so slični onim, koje dobimo po primeru 1.

Primer 9: Delovni način kot v primeru 8, z razliko, da se mesto 100 delov  $\alpha$ -monochlorhydrina uporablja 100 delov aethylenchlorhydrina in da se raztopi xanthat v taki množini vode in jedkega natrona, da se poda raztopina, koja vsebuje 6,5% izhodiščne celuloze in 8% NaOH.

Lastnosti končnega produkta so slične onim, koje kaže produkt po primeru 1.

Primer 10: Delovni način kot v primeru 9, z razliko, da se ne uporablja 100 temveč 200 delov aethylenchlorhydrina.

Obdelovanje xanthata je tako, kot v predidocih primeru.

Lastnosti končnega produkta so slične onim produkta po primeru 1.

Primer 11: Delovni način kot v primeru 9, z razliko, da se ne uporablja 200 temveč 300 delov aethylenchlorhydrina.

Obdelovanje xanthata je kakor v predidocih primerih.

Lastnosti končnega produkta so slične onim produkta po primeru 1.

Primer 12: Delovni način kot v primeru 9, z razliko, da se ne uporablja 100 temveč 500 delov aethylenchlorhydrina.

Obdelovanje xanthata se vrši kot v predidocih primerih.

Lastnosti končnega produkta so slične onim produkta po primeru 1.

Primer 13: Delovni način kot v primeru 9 ali 10 ali 11 ali 12, z razliko, da se vrši dodatek aethylenchlorhydrina pri 15°C, da se vrši gnetenje odn. drobljenje reakcijske mase iz alkaliceluloze in aethylenchlorhydrina tekom 3 ur pri 15°C in da se izvede dodatek žveploogljika neposredno po poteku 3 ur.

Obdelovanje xanthata se vrši kot v predidocih primerih.

Lastnosti končnega produkta so slične onim produkta po primeru 1.

Primer 14: Delovni način kot v enem izmed primerov 9—13, da se produkt xanthat-reakcije raztopi v taki množini vode in jedkega natrona, da vsebuje raztopina približno 7—8% izhodiščne celuloze in 5% NaOH.

Obdelovanje xanthata se vrše kakor v predidocih primerih.

Lastnosti končnega produkta so slične onim produkta po primeru 1.



Primer 15: 1000 delov lesne staničnine (vlažnost 9—10%) ali 1000 delov bombažnega lintera (vlažnost 7—8%) prepojimo z 20 000 deli 18%-nega natronovega luga pri 15°C in pustimo reakcijsko zmes stali 3 ure pri sobni temperaturi. Po preteku tega časa odprešamo alkaliceleulozo na 3400 delov in jo v razvlaknilniku drobimo 3 ure pri 12—13°C. Zdrobljena masa ostane v razvlaknilniku, temperaturo zvišamo na 20°C in nato dodamo 300 delov aethylenchlorhydrina in neposredno nato 600 delov žveploogljika. Razvlaknilnik dobro zatvorimo in nadaljujemo gnetenje tekom 5 ur pri približno 20°C.

Prebitek na žveploogljiku nato odpihamo tekom 15—20 minut in raztopimo xanthat v taki množini jedkega natrona in vode, da vsebuje raztopina 3% izhodiščne celuloze in 8% NaOH.

Obdelavanje xanthata se vrši kot v predidocih primerih.

Lastnosti končnega produkta so slične onim produkta po primeru 1.

Primer 16:

1000 delov lesne staničnine ali 1000 delov bombažnega lintera denemo v razvlaknilnik in v malih porcijah dodajamo 2025 delov 20%-nega natronovega luga približno tekom ene ure. Razvlaknilnik deluje tekom nadaljnih 90 minut pri 19°C, nakar po kapljicah dodamo 300 delov aethylenchlorhydrina in nadaljujemo gnetenje 3 ure dolgo pri 25°C. Po preteku tega časa uvajamo 600 delov žveploogljika, dobro zatvorimo razvlaknilnik in ga pustimo delovati tekom nadaljnih 4 ur pri 20°C. Prebitni žveploogljik nato odpihamo in maso obdelujemo tako, kot je bilo podano v predidocih primerih.

Lastnosti kočnega produkta so slične onim produkta po primeru 1.

Primer 17:

1000 delov lesne staničnine ali bombažnega lintera prepojimo z 20000 deli 18%-nega natronovega luga pri 150°C, pustimo reakcijsko zmes 3 ure dolgo stali pri sobni temperaturi, nakar odprešamo alkali celulozo na 3400 delov in jo drobimo v razvlaknilniku 3 ure dolgo pri 12—13°C. Nato dodamo 200 delov  $\alpha$ -monochlorhydrina v nekolikih porcijah in gnetemo reakcijsko maso v razvlaknilniku 3 ure dolgo pri 20°C. Reakcijsko maso denemo v zatvorljivo posodo in jo tam obdržimo 21 ur pri 20°C.

Ako po tem času odvzamemo probo, potem se pokaže da je postala masa topljiva v razredčenem, n.pr. 10%-nem natronovem lugu, in da poda filtrirana raztopina pri okisanju z razredčeno žvepleno kislino voluminozno oborino.

Maso nato raztopimo v 75000 delih 8%-nega natronovega luga, kjer se neraztopi popolnoma, temveč zapusti ostalino. Po 12 urnem stanju pri sobni temperaturi odfiltriramo suspenzijo in filtrat oborimo z okisanjem s 15%-no žvepleno kislino. Kosmičasto oborino oprostimo v filtrirni preši ali na kolirnem platnu od matičnega luga, z vodo očistimo od kisline, sprešamo in po določitvi vsebine vode raztopimo v taki množini jedkega natrona in vode, da vsebuje raztopina 7% celuloza-glycerinaethera in 8% NaOH K tej raztopini damo 1000 delov žveploogljika (preračunanega na težo celulozo-glycerinaethera) in se reakcijsko maso drži (s trajnim potresanjem ali burkanjem) 20 ur dolgo pri 20°C.

Lastnosti končnega produkta in njegovih raztopin so slične onim po primeru 1.

Vrednosti  $C_3H_7O$  so:

1. Z žvepleno kislino oborjeno telo: 2,53%

2. Z žvepleno kislino oborjeno in z 20%-nim alkoholičnim kalijevim lugom kuhano telo: 2,05%.

Primer 18:

Delovni način kot v primeru 17, z razliko da se prvotna drobitev in obdelava alkaliceleuloze izvede z  $\alpha$ -monochlorhydrinom pri 15°C. Obdelovanje xanthata se vrši kakor v primeru 17.

Lastnosti končnega produkta in njegovih raztopin so slične onim končnega produkta po primeru 17.

Primer 19: Delovni način kot v primerih 17 ali 18, z razliko, da se ne uporablja 200 temveč 300 delov  $\alpha$ -monochlorhydrina. Obelava xanthata kot v primeru 17.

Lastnosti končnega produkta in njegovih raztopin so slične onim končnega produkta po primeru 17.

Primer 20: Delovni način kot v primeru 18, z razliko, da se namesto 200 delov  $\alpha$ -monochlorhydrina uporablja 200 delov aethylenchlorhidrina.

Primer 21: Delovni način kot v primeru 17, z razliko, da se namesto 200 delov  $\alpha$ -monochlorhydrina uporablja 300 delov aethylenchlorhydrina.

Primer 22: Delovni način kot v primeru 21, z razliko, da alkaliceleulozi po dro-



bitvi in pred dodatkom aethylenchlorhydrina dodamo 200 delov bakrenega acetata raztopljenega v 30 delih vode

Primer 23: Delovni način kot v primeru 17, z razliko, da mesto 200 delov  $\alpha$ -monochlorhydrina dodamo 500 delov aethylenchlorhydrina in da oprani produkt obdelave alkaliceleuze z aethylenchlorhydrinom po določilvi njegove vodne vsebine brez čiščenja raztopimo direktno v taki množini vode in jedkega natrona, da nastane raztopina, koja vsebuje 7% celuloza glykolaethera in 8% NaOH. Čisti raztopini brez netopljivih deležev dodamo žveploogljik in potem postopamo dalje kot v primeru 17.

Primer 24: Delovni način kot v primeru 23, z razliko, da se doda alkaliceleuzi po drobitvi in pred dodatkom aethylenchlorhydrina raztopina 20 delov bakrenega acetata v 30 delih vode.

Primer 25: Delovni način kot v enem primerov 1 do 13, z razliko, da se mesto  $\alpha$ -monochlorhydrina ali aethylenchlorhydrina uporablja ekvimolekularno množino propylenchlorhydrina.

Primer 26: Delovni način kot v enem primerov 1 do 13, z razliko, da se mesto  $\alpha$ -monochlorhydrina ali ethylenchlorhydrina uporablja ekvimolekularna množina mannitchlorhydrina.

Primer 27: Delovni način kot v primeru 1, z razliko, da se mesto vodenega 18%-nega natronovega luga uporablja 30%-na raztopina jedkega natrona v 62,7 %-nem alkoholu in namesto 200 delov  $\alpha$ -monochlorhydrina 600—1000 delov epichlorhydrina.

Primer 28: Delovni način kot v primerih 1—15 in 17—26, z razliko, da pustimo prvotno alkaliceleuzo zoreti 48—72 ur pri 15—20° C.

V predidocih primerih moremo pri izdelovanju oxyalkylaethera celuloze vtelesiti alkaliceleuzi ali reakcijski zmesi malo množino katalizatorja, n. pr. kovinske soli, kot bakrena sol, nikljeva, srebrova cinkova, železova sol ali pod.

V predidocih primerih moremo mesto uporabljanih chlorhydrinov uporabljati ekvivalentne množine odgovarjajočih brom- ali jodhydrinov.

Namesto zgoraj imenovanih halohegenderivatov se morejo uporabljati ekvivalentne množine drugih halogenderivatov, n. pr. pinakonchlorhydrin (tetramethylaethylenchlorhydrin), mannitchlorhydrin, erythritchlorhydrin, pentaerythritchlorhydrin, dulcitanmonochlorhydrin, trimethylenglykolchlorhydrin, divinilaethylenglykolchlorhidrin, phenylpropanolchylorhydrin, naphtylpropanolchlorhydrin, 4-methoxynaphtylpropanoichlorhydrin in pod.

Izum naj se ne omejuje na monohalohydrine. Bodi pa naglašeno, da reakcijski produkti glasom predmetnega izuma med celulozo in monohalohydrini tvorijo xanthatei koji so topljivi v vodni alkali raztopini, med tem ko marsikateri reakcijski produkti med celulozo in halohydrini (n. pr.  $\alpha$ -glycerindihalohydrin), ako se obdelujejo v prisotnosti, alkalija z žveploogljikom, tvorijo snovi, koje so samo deloma topljive ali celo netopljive v vodni alkali raztopini, zlasti ako se dihalohydrini uporabljajo v znatnih množinah. Ker se pa celuloza derivati, koji se dobijo, ako se dovede celulozo v dotik z nekaterimi drugimi halohydrini (n. pr. mannitdichlorhydrinom, ali pinakondichlorhydrinom) v prisotnosti alkalija, morejo pretvoriti v xanthate, koji so v vodnih alkali raztopinah lahko topljivi, ni potrebno predmetni izum omejiti na monohalohydrine. Kjer obstoja tendenca, da tvorijo dihalohydrini z alkaliceleuzo netopljive spojine, je priporočljivo, da se dihalohydrini uporabljajo v takih množinah ali mešani z monohalohidriini, da je omogočeno izdelovanje topljivih spojin s pomočjo jedkega alkalija in žveploogljika.

V predidocih primerih se more mesto jedkega natrona uporabljati drugi alkali-hydroxyd, n. pr. jedki kali.

Namesto jedkih alkalij se morejo uporabljati sulfonium-hydroxydi, n. pr. trimethylsulfoniumhydroxyd.

Namesto celuloze moremo uporabljati njej sorodne presnavljalne produkte, kot celuloza-hydrat ali hydroceluloza ali oxyceluloza.

V predidocih primerih se more reakcija ali raztopitev reakcijskih produktov vršiti pri nižji temperaturi n. pr. pri 0° ali pri minus 5 do minus 10°.

Izraz alkaliceleuloza znači povsod, kjer to dopušča smisel, na običajen način, t. j. potom prepojitve celuloze z alkalijevimi lugi ali odstranitvijo prebitka luga potom odprežanja ali pod. izdelano alkaliceleulozo ali tako alkaliceleulozo, koja je bila napravljena potom dovedenja celuloze skupaj s tako množino raztopine jedkega alkalija, koja je zaželjena za alkaliceleulozo, koja podaja halohydrin.

Izraz „halohydrin“ naj obsega v opisu in v zahtevih, povsod kjer to dopušča smisel, take spojine, koje vsebujejo tako vsaj en halogen, kakor tudi vsaj eno hydroxylnu skupino in koje so lahko mišljene kot derivati dvo- ali večvalentnih alkoholov potom



delnega nadomestka hydroxylnih skupin s hlorom, bromom ali jodom (ali kot derivati eno- ali večvalentnih alkoholov, nastalih vsled dodatka enega ali več vodikovih atomov v alkoholni radikal) in derivati, kot n.pr. esteri, ali notranji anhidridi, n.pr. epichlorhydrin, takih halohydrinov ali tudi snovi ali zmesi snovi, koje zamorejo dati take halohydrine.

Dasiravno znači vsled splošne rabe izraz „oxy“ tudi izraz „hydroxy“, naj bo v svrhu, da se izognemo nesporazumevanju, izrecno opozorjeno na to, da naj v opisu in v zahtevih obsega izraz „oxy“ tudi izraz „hydroxy“.

Izraz „oxyalkyl“ ali „hydroxyalkyl“ naj znači halogenirane ali nehalogenirane ostanke dvo- ali večvalentnih alkoholov, v zvezi z enim ali več kisiki ali hydroxylnimi skupinami.

#### Patentne zahteve:

1. Postopek za izdelovanje xanthogeniranih celuloznih spojin, označen s tem, da se xanthogenira oxyalkylderivat celuloze, kateri se dobi, s tem da se pusti na celulozo učinkovati oxyalkylirajoče sredstvo v prisotnosti bazične snovi, zlasti jedkega alkalija.

2. Postopek za izdelovanje xanthogeniranih celuloznih spojin, označen s tem, da se potom oxyalkyliranja alkali celuloze dobljeni oxyalkylderivat celuloze xanthogenira.

3. Postopek za izdelovanje xanthogeniranih celuloznih spojin, označen s tem, da se na alkalicelulozo pusti učinkovati halohydrin, da se reakcijsko maso pere in nato obdeluje z raztopino jedkega alkalija in žveploogljikom.

4. Postopek za izdelovanje xanthogeniranih celuloznih spojin, označen s tem, da se na alkali-celulozo pusti učinkovati halohydrin, da se reakcijska masa, ne da bi se prala, dovede skupaj z nadaljno množino raztopine jedkega alkalija in se končno obdeluje z žveploogljikom.

5. Postopek za izdelovanje xanthogeniranih celuloznih spojin, označen s tem, da se na alkali-celulozo pusti učinkovati halohydrin, da se reakcijska masa, ne da bi se prala in brez dovajanja rastopine jedkega alkalija, obdeluje z žveploogljikom.

6. Postopek za izdelovanje xanthogeniranih celuloznih spojin po zahtevu 1., 2., 4., ali 5., označen s tem, da se alkali-celuloza obdeluje s halohydrinom in žveploogljikom istočasno ali (v poljubnem vrstnem redu) drug za drugim in sicer tako, da je, vslučaju, da se doda žveploogljik pred halohydrinom, interval med dodatkoma tako kratek, da ne nastopi popolna pretvoritev alkali-celuloze v celulozaxanthat.

7. Postopek po kateremkoli izmed zahtevov 1. do 4., označen s tem, da se raztopina ali pasta oxyalkylderivata celuloze v raztopini jedkega alkalija obdeluje z žveploogljikom.

8. Postopek po zahtevu 1. ali 6., označen s tem, da je oxyalkylderivat celuloze celulozamonooxyalkylaether.

9. Postopek po zahtevih 1., 3., 4., ali 6., označen s tem, da je oxyalkylirajoče sredstvo odnos. halohydrin monohalohydrin.