



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT.
 PATENTSCHRIFT N^{r.} 80118.

DR. RICHARD WILLSTÄTTER IN BERLIN-DAHLEM.

Verfahren zur Herstellung von Lösungen aus Zellulose oder zellulosehaltigen Stoffen in konzentrierter Salzsäure.

Angemeldet am 7. Mai 1914; Priorität vom 24. Mai 1913 (Anmeldung im Deutschen Reiche).

Beginn der Patentdauer: 15. November 1914.

Es ist seit langem festgestellt, daß konzentrierte Salzsäure Zellulose zu lösen vermag. C. G. Schwalbe führt in dem Werke: „Die Chemie der Zellulose“, Seite 69, an: „Es ist aus der Laboratoriumspraxis zur Genüge bekannt, daß Filtrierpapier, also Zellulose, der Wirkung rauchender Salzsäure nicht lange widersteht, sondern allmählich durch Zerfall der Fasern in Breiform übergeht und sich teilweise löst“, und weiter unten: „Bei starker Salzsäure ist der Angriff wohl noch viel beträchtlicher. Enthält die Salzsäure Chlorzink, so findet reichliche Lösung der Zellulose statt“. Diese Kenntnis von der Löslichkeit der Zellulose in rauchender Salzsäure läßt sich bis zum Jahre 1856 zurückverfolgen, in welchem A. Bechamp (Compt. rend. 42, 1210) veröffentlicht hat, daß die konzentrierten Säuren, wie Chlorwasserstoffsäure, Baumwolle lösen, nachdem sie diese in eine breiige Masse verwandelt haben. In seinen späteren Untersuchungen über optische Aktivität hat Bechamp (Compt. rend. 99, 1027, 1122, 100, 279, 368) zum Lösen in Salzsäure die Fällung verwendet, welche man aus Kupferoxydammoniakzelluloselösung mit Essigsäure erhält.

Dennoch ist die konzentrierte Salzsäure als Lösungsmittel für Zellulose unbrauchbar geblieben, weil die rauchende Säure des Handels (von 37 bis gegen 38% *ClH*) bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam und schwierig einwirkt; z. B. bewirkt die rauchende Salzsäure von 37,6% bei eintägiger Einwirkung unter Schütteln nur Zerfaserung und Gelatinierung der Zellulose und Lösung eines Teiles.

Es wurde nun gefunden, daß Salzsäuren von ungewöhnlich hoher Konzentration, die sich zwar nicht im Handel befinden, aber durch Aufbesserung der technischen Sorten mit Chlorwasserstoff bei niedriger Temperatur gewonnen werden können, ein wesentlich anderes Verhalten gegen die Zellulose und die Zellulose enthaltenden Stoffe zeigen. Es ist mit den hochkonzentrierten Säuren gelungen, sehr rasch und reichlich Zellulose, Hydro-, Hydrat- und Oxyzellulosen sowie Zellulose, die in gebundener Form vorliegt, in Lösung zu bringen; aus Holz und anderen zellulosehaltigen Stoffen wird nämlich ungefähr ebenso rasch und vollständig die Zellulose herausgelöst. Die geeigneten Säuren, z. B. von 40,8 und von 41,4%igem Chlorwasserstoff liefern 12 und 15%ige Zelluloselösungen oder homogene Mischungen mit Zellulose. Die Grenze der Anwendbarkeit liegt also jenseits des Prozentgehaltes der im Handel vorkommenden üblichen rauchenden Salzsäuren, nämlich beim spezifischen Gewicht 1,199 (15°), d. i. bei einem Prozentgehalt von 38,9; gut geeignet sind erst Säuren mit mindestens 39,5% *ClH*.

Die Chlorwasserstoffsäure wirkt bei niedriger und bei gewöhnlicher Temperatur nur ziemlich langsam hydrolytisch abbauend auf die Zellulose ein. Daher läßt sich die Polyose durch Absaugen von Chlorwasserstoff mit oder ohne Verdünnen oder unmittelbar durch Verdünnen, z. B. mit Alkoholen, Wasser, Salzlösungen, verdünnten Säuren oder Alkalien, als elastische oder gelatinöse Masse ausfällen oder sie läßt sich beim Auspressen durch Düsen in Fadenform bringen. Die Lösungen sind geeignet zur Zellstoffgewinnung, zur Darstellung von Zelluloseestern und zur Herstellung elastischer Massen für Films, Ersatzmittel von Seife und dgl.

1. Beispiel:

1 Teil Baumwolle wurde mit 12 bis 15 Teilen Salzsäure (Dichte 1,209 bei 15°) bei 15° kurze Zeit geknetet, bis rückstandslos eine viskose Flüssigkeit entstanden ist. Daraus wird das Chlor-

wasserstoffgas (zusammen mit Luftblasen) zum großen Teil abgesaugt und wiedergewonnen. Sodann preßt man die Lösung durch Düsen in Wasser als Koagulationsflüssigkeit.

2. Beispiel.

1 Teil Zellstoff wird mit 6 bis 8 Teilen Salzsäure (Dichte 1,212 bei 15°) in einem Knetapparat zu einer fast klaren, viskosen Masse angeteigt und zur Verminderung der Viskosität 5 kurze Zeit stehen gelassen. Dann erfolgt nach bekanntem Verfahren die Koagulation in Kolloide.

3. Beispiel.

1 Teil feines Holzmehl wird bei gewöhnlicher Temperatur mit 7 Teilen Salzsäure (Dichte 1,212 bei 15°) eine halbe Stunde lang verrührt, sodann eine Viertel- bis eine halbe Stunde stehen gelassen. Die Flüssigkeit wird darauf von unlöslichem Lignin abfiltriert und gefällt.

PATENT-ANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Lösungen aus Zellulose oder zellulosehaltigen Stoffen in 10 konzentrierter Salzsäure, dadurch gekennzeichnet, daß zum Lösen Salzsäure von höherer Konzentration als 39% Anwendung findet.