

KRALJEVINA SRBA, HRVATA I SLOVENACA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 55 (3)



INDUSTRISKE SVOJINE

Izdan 1. Februara 1929.

PATENTNI SPIS BR. 5506

Dr. Otto Strecker, Darmstadt, Nemačka.

Postupak za dobijanje celuloze okluzijom biljnih vlakana.

Prijava od 22. januara 1927.

Važi od 1. novembra 1927.

Za dobijanje celuloze okluzijom biljnih vlakana npr. četinara, slame i t. d. upotrebljavaju se većinom alkalne ili kisele tečnosti za iskuvavanje. Prve ne daju dobra iskorišćenja a često daju celulozu, koja se rđavo beli. Poslednje pak tečnosti čine teškoće, jer iste hemiski napadaju apreturu. Kod obeju vrsta postaju teško ili uopšte neupotrebljive lečnosti (lužine). Ove seobično zgnutne sagorevaju ili odvode u reke, što je ipak gubitak, jer one sadrže više od polovine sirovini.

Pored pomenutih tečnosti za iskuvavanje znaju se i druge, koje imaju neutralnu slabo kiselu reakciju, n.pr. epihlohidrin C_8H_5OCl ili fenol C_6H_5O . Oni nisu odomaćeni usled svoje visoke cene.

Od pre izvesnog vremena vrši se okluzija trava pomoću hloru u gasnom stanju ili pomoću hlorih tečnosti, i to u vezi sa drugim postupcima. Ova vrsta okluzije skopčana je zamećnim radovima, traži aparate koje hlor ne napada, i do sad je upotrebljavana samo za trave.

Novi, po pronalasku, postupak sprečava obrazovanje iskorišćenih lužina, čija se prevara ne isplaćuje. Ovaj postupak omogućava iskorišćenje svih sastojaka iz biljnih vlakana i daje vrlo dobru celulozu bez nadnade obrade. Iskorišćenje je skoro ravno stvarnoj sadržini celuloze trefiranih biljnih vlakana. Upotrebljene tečnosti za iskuvavanje — koje se mogu zvati i lužine za iskuvavanje — ne nagrizaju gvožđe. Okluzivne hemikalije jesu neutralne soli, koje celulozu

uopšte ne napadaju ili je pak slabo napadaju. Zatim se rastvoreni deo biljnih vlakana ne razlaže mnogo. Broj obrazovanih proizvoda razlaganja srazmerno je mali, i oni se mogu lako i dobro iskoristiti. Dobivena celuloza je stvarno slobodna od kakvih sastojaka biljnih vlakana.

Osobine po postupku upotrebljenih tečnosti za iskuvavanje omogućavaju da su najraznovrsnija biljna vlakna kao bukva, sirač, bambus, slama i smolasto drveće, kao bor, besprekorno prerade u odličnu celulozu.

Po pronalasku se upotrebljuju tečnosti za iskuvavanje koje u glavnom sadrže jedno ili više rastvorljivih oksi-jedinjenja izocikličnog reda, kod kojih je bar jedan vodonični atom oksi-grupe zamenjen metalom.

Kao metali ovde dolaze u obzir metali iz alkalne grupe, izvesni zemnoalkalni metali i metali magnezijumove grupe.

Kao oksi jedinjenja iz izocikličnog reda mogu se n. pr., upotrebili sledeće materije, čije su internacionalne tako zvane ženevske oznake date u zagradama:

1. Phenole n. pr. Phenol (Oxybenzol) C_6H_5O ili Kresol (Oxyloluol) C_7H_8O ;
2. Alkohol-Phebole n. pr. Phenol-alkohol (Oxygenetylalkohol ili (Dioxymethylbenzol) $C_7H_9O_2$;
3. Cyclohexenol (Tetrahydrophenol) $C_6H_{10}O$;
4. Hidrisani Phenol n. pr. Cyclohexanol (Hexahydrophenol) $C_6H_{12}O$;
5. Naphtholi n. pr. Alfa-Naptol (Oxynapthalin) $C_{10}H_8O$;

6. Hidrisani Naphtili n. pr. Oxynaphthalen-tetrahydrin $C_{10}H_{12}O$ ili Oxynaphthalindekahydrid $C_{10}H_{18}O$;

7. Methylcyclohexanol (Hexahydroxytoluol) $C_7H_{14}O$;

8. Polyoxydi n. pr. Resorcin (Dioxybenzol) $C_6H_6O_2$;

9. Oxsulfoni n. pr. Sulfonoxybenzol $C_{12}H_{10}O_2-SO_2$;

10. Sulfo ili karbonske kiseline gornjih materija i soli tih kiselina, među njima i metalne soli, koje se pri zagrevanju razlažu i obrazuju s jedne strane oksi-jedinjenja a s druge sulfitne ili karbonate, n. pr. oksibenol-sulfokiselina $C_6H_4HO SO_3H$, ili oksibenol-karbonska kiselina $C_6H_4OH COOH$ i njene natronske soli $C_6H_4ONa SO_3Na$ ili $C_6H_4O Na CO_3Na$;

11. Funkcionalni derivati fenola i njegove homologe, i to takve koje imaju alkil i eventualno aril-grupe, koje se cepaju pri topljenju sa alkalijem, u koliko oni imaju jednu ili više oksi-grupa, čiji se vodonični atom može zamenniti metalom.

Homologe i derivati homologa citiranih materija tako isto se mogu upotrebiliti. Pomenula mono — i poli — oksijedinenja mogu se zamenniti po zameni vodonika iz oksi grupe sa metalom u jezgru ili u bočnom lancu sa grupama hlor, broma joda ili nitro grupama. I kod dioksi-jedinjenja može se vodonični atom zamenniti a kod polioksi-jedinjenja više vodoničnih atoma sa grupama alkila, arila ili acetila, u koliko bar može oksi grupa biti posednuta metalnim katjonom.

Malekularni sastav ovih materija nije odbitne važnosti. Mogu se i više ovih materija upotrebiliti u smeši. Tako se n. pr. mogu kresoli orlo meta i para upotrebiliti pojedinačno ili pomešani.

Navedeni metali jedine se kao katjoni sa pomenutim oksijedinenjima a kao anjoni sa sonim jedinenjima, n. pr. fenolatima ili fenol-alkoholatima. Joni se mogu odvojeni ili već ujedinjeni sa solima, hladni ili zagrejani mešali sa biljnim vlaknima.

Za okluziju pomenuta jedinenja ponajbolje se upotrebljuju kao rastvori ili kao trajne t.j. ne flokulirane emulsije. Ako njihova izrada čini teškoće, onda se razlaganje rastvora odns. flokuliranje emulzije sprečava kao što je poznato, dodavanjem izvesnih materija. Kao takve podesne su: sapun od ricinusovog ulja, cikloheksanol $C_6H_{12}O$, soli huminske kiseline.

Između ovih primesa mogu se izabrati takve prema potrebi, koje povećavaju smanjuju ili ne uliču na okluzivno dejstvo tečnosti za iskuvavanje na biljna vlakna.

U svakom slučaju je sve jedno, da li se joni ili soli unose sa biljnim vlaknima u rastvor odns. u emulziju ili nerastvorenim

prisustvu srestava za rastvaranje ili emulziranje. Anionski ili kationski sastojak, rastvoren može bili prisutan u nešto većoj meri.

Za brže probijanje biljnih vlakneta mogu se dodavati alkalne, neutralne ili slabo kisele soli, n. pr. trinatrium-fosfat Na_3PO_4 slabe kiseline sa bazinskom slabo alkalnom, neutralnom ili kiselom reakcijom, metalne baze, alifatični ili aromatični alkoholi, fenol-alkoholi, kao i njegove homologe i funkcionalni derivati; poslednji su fenolni derivati, čiji je sastav nepoznat. Za istu svrhu se mogu upotrebiliti katalitično dejstvjuće primese, n. pr. barium-superoksid BaO_2 .

Vreme obrade (kuvanje) zavisi od vrste i sastava biljnih vlakana, koja se okluziraju od vrste i jačine lužine, od eventualnog kretanja iste odns. mase, koja se kuva, od upotrebljene temperature i upotrebljenog pritiska.

Okluzija se može značno ubrzati ako se vazduh iz oko biljnih vlakana ukloni n. pr. (pod pritiskom) ili drugim gasovima.

Kao što se većina hemiskih reakcija može ubrzati povećanjem temperature, pritiska ili oba, to se, po ovom postupku, mogu biljna vlakna brže okluzirati, ako se upotrebe veći prilisci i temperature. Ako pri tom nastupi bojazan, da se lužine n. pr. oksidacijom pokvare i lime izgube u svojoj moći dejstva, onda se ovo može otkloniti, ako se lužini pre ili za vreme kuvanja doda kakva redukujuća primesa neutralne ili alkalne reakcije, n. pr. neutralne soli sumporaste kiseline, kao Na_2SO_3 , soli mravlje kiseline, n. pr. $CHCOONa$, alkalne soli vinske kiseline n. pr. $C_4O_6H_4Na_2$ i jabučna kiselina n. pr. $C_4O_5H_5Na_2$, femolni natrom sumporaste kiseline: $C_6H_5O_3SNa$, njihove homologe i proizvodi zamene, kalajni oksidul SnO i tome slično.

Ako se biljna vlakna obrađuju sa opisanim lužinama, onda vrlo brzo nestaju njeni kationi iz jedinenja. Utvrđeno je da naime postaju iz biljnih vlakana kiseline, sa kojima kationi obrazuju soli. Ako se lužina sastoji iz vodenog rastvora natrium-fenolata C_6H_5CNa , koji je načinjen mešanjem $NaOH$ i fenola (oksibenol) C_6H_6O , i u kome poslednji čini anion a prvi kation, onda se jedan deo alkalija troši vezivanjem kiseline i oslobođa fenol. Tečnost za iskuvavanje gubi zbog svog hemiskog razlaganja u svom dejstvu i čini neželjena dejstva na biljna vlakna.

Da bi se izbegao sav utrošak kationa, po pronalasku se za vreme kuvanja daje lužini metalno jedinenje u takvoj količini, koja je dovoljna, da približno sačuva prvo bitnu sadržinu alkalija i spriči razlaganje lužine od strane kiseline. Kao takva metalna jedinenja upotrebljiva su n. pr. izvesne alkalne baze

ili alkalne soli, koje hidrolitički cepaju alkalije izvesni zemno-alkalni oksihidrati, kao barit-hidrat $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, kao i metali iz magnezijumove grupe, n. pr. magnezium-hidroksid $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Prvenstveno se upotrebljava isto metalno jedinjenje (ovde natrium-hidrat NaOH), koji daje kation u tečnosti za iskuvavanje. Po katkad može biti korisno, da alkalni procenat lužine oslabi za vreme kuvanja.

Od kiseline stvaraju se pri učestanim kuvanjima i značne neutralne količine soli. Ove ostaju čak i pri jakoj koncentraciji i mahon ne utiču štetno na okluziju vlakana.

Pri kuvanju, osim loga, obrazuju se nove materije, koje se sa svoje strane mogu definiti sa kationom lužine, dakle mogu anioni prvobitne lužine tečnosti za iskuvavanje u ovom primeru fenil — dopunili i uvećali, šta više zameniti, a da to ne bude sam fenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$. Anioni lužine mogu se u toku kuvanja dobili iz samih vlakana, time što se razvijaju iz izvesnih sastojaka pomenutih vlakana. Poslednja se razlažu pri daljoj obradi sa dodatim delom kationa, eventualno uz primenu katalizatora i obrazuje se tečnost za iskuvavanje po pronalasku. Ova reakcija počinje već za vreme okluzije biljnih vlakana.

Iskustvo je pokazalo da se lužine bez štete po njihovo dejstvo mogu opet upotrebiti u kontinualnom kuvanju. Po završetku kuvanja treba izdvojiti samo mali deo lužine. Potom se ova dalje zagreva uz primenu kationa i srestva za rastvaranje odns. emulziju, pri čem se, kao što je već rečeno, u mesu fenolata $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ obrazuju nove materije, koje izabranom primeru odgovaraju fenolu u prvobitnoj lužini i zamenjuju izlučeni deo. Ova dopuna ili povećanje odns. naknada prvobitnog u lužini sadržanog aniona od najveće je važnosti u praksi, jer je cena kupovnog aniona srazmeđeno veća i oni traže velike količine fenolata, koji se na drugo meslo ne mogu nabaviti. Ceo proces dopune kontroliše se analizom.

Zatim se anioni mogu odvojeno praviti iz upotrebljenih lužina ili u vezi sa kationom, da bi se upotrebili za spravljanje svežih kuvanja. Kako se na ovaj način iz drvela dobijaju nove materije, to njihova celokupna količina nije dovoljna samo za izjednačenje neizbežnih gubitaka, već se još omogućava i dobijanje u većoj meri oksi-jedinjenja izocikličnog reda iz istošene lužine.

Zatim se kuvanje može početi sa tanjom cedi, jer se ova može postepeno jačati, time što se pri kuvanju izlučene materije upotrebljuju dodavanjem kationa radi obrazovanja aniona dok se ne postigne

najpovoljnija koncentracija tečnosti za iskuvavanje.

Sa ovom dopunom lužine pruža se i mogućnost kontinualne upotrebe topote iz iste. Lužina se ne mora po završenoj okluziji oslobođiti pritiska i odvesti gubeći topotu iz nje. Ona se može otočiti sa temperaturom i pritiskom — smanjeni za izvesan deo — da bi se nedostajući deo kationa i takva količina srestva za rastvaranje ili emulziju povećala i bez daljeg ili sa smanjenim zagrevanjem dopunila obrazovanjem aniona. Potom se bez naročitog hlađenja može dalje upotrebiliti. Srestvo za rastvaranje ili emulziju može se tek po dopuni aniona svesti na potrebnu količinu.

Postupak je još ekonomičniji u vezi sa kontinualno punjenim sudom vlaknama iz koga se vodi celuloza, ili u vezi sa nizom aparata za kuvanje, složenih u bateriju. Ako se lužina u gore pomenutom суду, u istosmislenoj struci okreće, onda se ona može po otakanju iz tog suda stalno dopunjivati i bez hlađenja opet dodavati. Upotreba baterije od sudova omogućava primenu sveže lužine, do izvesne maksimalne koncentracije ili na sličan način u početku slabe lužine pa onda sve jače t. j. od suda do suda pojačavane.

Upotreba samo jednog tačno hemiski određenog aniona nije potrebna. Potrebno je, da anion ili anioni imaju fenolni karakter i da su hemiski vezani sa jednim kationom.

Za spravljanje tečnosti za iskuvavanje sa nekim aromatičnim fenolom n. pr. natrium kreozolat $\text{C}_7\text{H}_7\text{ONa}$, rastvore se 150 delova natrium-kreozolata u 1000 delova vode ili se upotrebe 108 delova karbolne kiseline $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ sa 40 delova natrium-hidraata NaOH — hemski čistog, ili se odgovarajuće više kakav tehnički proizvod rastvari u 1000 delova vode ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O} + \text{NaOHC}_7\text{H}_7\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$). Mogu se tako isto upotrebiliti i takve rastvorljive alkalne soli, koje lako cepaju natrium-hidrat, n. pr. tercijarni natrium-fosfat Na_3RO_4 . Kao redukciono sredstvo može se dodati neutralni natrium-sulfid Na_2SO_3 i to 10—20 delova kristalne soli.

Količinu tečnosti za iskuvavanje treba odmeriti tako, da ona biljna vlakna pokriva u sudu za kuvanje.

Primeri za ovaj postupak:

1. 160 delova slame ili esparto-trave zagravaju se duže vremena na $70^\circ - 100^\circ \text{C}$ sa 120³ delova cedi date jačine u jednom otvorenom суду, koji ima dvojno izbušeno dno sa izbušenim poklopcom ispod ivice suda. Lužina kruži kroz jednu van suda za kuvanje postavljenu crpu. Sastav cedi drži se dodavanjem alkalija na skoro isti tester kao i u početku. Okluzija se završi slijevanjem slike u sredinu rastvorljivo

šava onda, ako se celuloza pri probi lako može cepati u vlakna.

2. 160 delova slame ili esparto trave zagravaju se u zatvorenom sudu, koji ima spravu za cirkulaciju lužine, zajedno sa 1200 delova ceđi date jačine. Temperatura se vrlo lagano, odprilike 4 časova, diže do 140°C i onda 4–6 časova drži na $150^{\circ} - 160^{\circ}\text{C}$. Zamena alkalija može se probom pomoću filtriranja vršiti van suda. Dodavanje se može vršiti u tečnom ili čvratom stanju.

3. 220 delova drveta n. pr. smrče, zagravaju se sa oko 5–6 časova lagano, do 120°C sa 130° delova lužine u sudu sa spravom za cirkulaciju. Za to vreme daje se alkali oko 16 do 18% od težine drveta. Potom se brzo zagreva na 180°C i ova temperatura održava oko 4–6 časova. Da bi se izbegla oksidacija lužine, može se, održavajući odnose količina, dodati 20 delova neutralnog kristalisanog natrium-sulfita Na_2SO_3 ili koji drugi alkalni sulfit ili sulfiti, koji ne smetaju reakciji.

4. Količine i rad kao kod 3, sem što se mesto natrijum-hidrala uzima Na_2PO_4 . Ovim se ne kvari alkalitet rastvora, jer se jedan od tri atoma Na odvaja u fosfornoj soli terciernim alkoholom te se na ovaj način opet obrazuje fenolat, dok Na_2HPO_4 alkalno reagira. Količina je onda 44% od težine drvela; 18% natrium-hidrala mogu se onda zamenili odgovarajućim delom fosfata. Tako isto može se K_2PO_4 upotrebiti.

Pri kuvanju trava postaje amonijak i njegovi derivati. Ima proizvoda raspadanja od biljne belančevine, koji se pri kuvanju sa slabim rastvorom sode — oko $2\% - 5\%$, rasvaraju.

Može se raditi i bez cirkulacije lužine i bez zamene alkalija, ali se zato moraju upotrebiliti veći prostor za kuwanje i veća količina lužine. Cilj kuwanja se onda postiže, ako je sirova celuloza jedino nerastvoren telo u reakcionej masi.

Preporučuje se pranje sa 0.5% rastvorom sode i potom sa 0.2% rastvorom hlorovodonične kiseline.

Upotrebljena lužina se, po uklanjanju jednog dela i razblaživanju sa vodom uz dodavanje alkalija može kuwanjem načiniti upotrebljivom, dok se dakle ne postigne citirana jačina od 40 pro mille natrium-hidrata vezanog sa fenolom. Pri tom treba dokazati da je natrium-hidrat potpuno vezan za fenole, zašta ima naročitih metoda za ispitivanje.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za dobijanje celuloze okluzijom biljnih vlakana, naznačen time, što se upotrebljavaju tečnosti za iskuvanje (lu-

žina), koje sadrže jedno ili više rastvorljivih oksi-jedinjenja izocikličnog reda, u kojima je najmanje jedan vodonični atom oksi-grupe zamenjen metalom.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što su u jedinjenju ili oksi-jedinjenjima jedan ili više vodoničnih atoma zamenjeni kakvim alkalnim ili zemno-alkalnim metalom ili metalom magnezijumove grupe (kation).

3. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se kao oksijedinjenja izocikličnog reda (anion) u kojim treba jedan ili više vodoničnih atoma zameniti metalom, upotrebljuju jedna ili više od sledećih materija: fenoli, alkohol-fenoli, ciklo-heksenol, hidrisani fenoli, naftali, hidrisani naftali, metil-ciklo-heksanol, poli oksidi, oksi-sulfidi, sulfko-kiseline i karbolne kiseline gornjih materija i soli tih kiselina, kao i metalne soli, i to takve, koje pri zagrevanju s jedne strane obrazuju oksi-jedinjenja a s druge sulfite ili karbonate, funkcionalni derivati fenola, tako isto alkalnim topljenjem odvojne alkil i eventualno aril grupe, homologe i derivati homologa citiranih materija, u jezgru ili bočnom lancu grupama hlora, broma joda i nitrogrupama zamenjena mono i poli oksi-jedinjenja, alkil, aril i acetil jedinjenja oksi ili poli-oxsi-jedinjenja.

4. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što tečnost za iskuvanje pored ponulih sastojaka sadrži još jednu više primesa, da bi se omogućilo obrazovanje stalnih rastvora ili nefokulirajućih emulzija.

5. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se joni odvojeni ili već sjedinjeni u soli, hladni ili zagrejani u prisustvu ili docnije primese srestva za rasvaranje ili emulzije sipaju sa biljnim vlaknima.

6. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što tečnost za iskuvanje sadrži primesu jedne ili više donjih materija: alkalne, neutralne ili slabo kisele soli, slabe kiseline sa bazismom, slabo alkalnom, neutralnom ili kiselom reakcijom, metalne baze, alifatični ili aromatični alkoholi, fenol-alkoholi, njegove homologe ili derivati.

7. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što tečnost za iskuvanje sadrži primesu jedne ili više katalitično dejstvujućih materija, n. pr. barium-super-oksid.

8. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što tečnost za iskuvanje sadrži primesu jedne redukujuće materije sa neutralnom ili alkalnom reakcijom i to u počeku ili za vreme kuwanja.

9. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se za vreme kuwanja tečnosii za iskuvanje dodaje u dovoljnoj meri metalno jedinjenje kao kation, da bi se kiseline, koje se odvajaju iz biljnih vlakana prevele u soli, koje

ne napadaju celulozu, i tako sprečilo da te kiseline ne razlažu tečnost za iskuvavanje.

10. Postupak po zahtevu 1 i 9, naznačen time, što se kao primesa upotrebljava isto metalno jedinjenje, koje obrazuje kation tečnosti za iskuvavanje.

11. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se za izradu tečnosti za iskuvavanje potrebni anioni dopunjaju ili dobijaju iz samih vlakana u toku kuvanja.

12. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se od tečnosti za iskuvavanje po upotrebi odvaja jedan deo i ovaj za iduće kuvanje dopunjuje do potrebne koncentracije i količine dodavanjem kationa i sredstva za rastvaranje odns. emulziju.

13. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se iz sastojaka biljnih vlekana, koji se nalaze u lužini posle jednog ili više

kuvanja, odvajaju ili dobijaju anioni sami za sebe ili u vidu jedinjenja sa kationima, da bi se upotrebili za izradu nove tehnosti za iskuvavanje.

14. Poslupak po zahtevu 1, naznačen time, što se u početku razblažena tečnost za iskuvavanje prilikom jednog ili više kuvanja uz dodatak kationa obogaćuje do potrebne mere.

15. Postupak po zahtevu 1-12, naznačen time, što se tečnost za iskuvavanje bez hlađenja odns. bez oslobođenja priliska ili sa malim zagrevanjem dopunjuje i bez daljeg zagrevanja i oslobođenja pritiska upotrebljava.

16. Postupak po zahtevu 1, 12—14, naznačen time, što se tečnost za iskuvavanje upotrebljava u stalno punjenom i praznjnom суду за куванje или у низу наред везаних таквих судова (батерија).

