

Dr. W/F. 1378

Krefeld-Uerdingen, den 25. Mai 1944

Verfahren zur Herstellung von Celluloseestern.

Es wurde gefunden, dass man die bisher noch nicht bekannten Acetessigsäureester von Verbindungen der Cellulosereihe in technisch einfacher Weise durch Einwirkung von Diketen auf hydroxylgruppenhaltige Verbindungen der Cellulosereihe erhalten kann.

Die erwähnten Acetessigsäureester können z. B. aus hydroxylgruppenhaltigen Celluloseestern, wie Nitrocellulose mit einem Stickstoffgehalt von etwa 9-12%, Acetylcellulose mit einem Acetylgehalt von etwa 20-40% oder aus Celluloseäthern, wie Methyl-, Äthyl-, -Cyanäthyl- und Benzylcellulose mit einem Verätherungsgrad von 1 - 2,5 Ätherresten je Glukoseanhydridrest erhalten werden.

In vielen Fällen ist die Gegenwart eines Lösungs- oder Quellungsmittels der Umsetzung des Diketens mit der Verbindung der Cellulosereihe förderlich. Als Lösungs- oder Quellungsmittel eignen sich z. B. Chloroform, Aceton, Formamid, Acetamid, Diäthylacetamid, Äthylacetat, Butylacetat, Benzol, N-Methylpyrrolidon und Dioxan sowie Mischungen dieser Verbindungen.

Die nach diesem Verfahren erhaltenen Acetessigsäureester können z. B. als plastische Massen zur Herstellung geformter Gebilde Verwendung finden.

Beispiel 1. In eine Mischung aus 50 Gewichtsteilen Benzylcellulose, die etwa 1,6 Benzylreste je Glukoseanhydridrest enthält, und 100 Gewichtsteilen N-Methylpyrrolidon lässt man bei Zimmertemperatur 25 Gewichtsteile Diketen einlaufen. Die Temperatur steigt zunächst langsam auf 50°, dann schneller auf 100 - 120° an. Auf dieser Temperatur wird das Reaktionsgemisch noch etwa 1 Stunde gehalten. Nach dem Erkalten wird das überschüssige Diketen sowie das Methylpyrrolidon mit Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Der Benzylcelluloseacetessigester hinterbleibt als schwach braune, krümelige Masse. Während die als Ausgangsmaterial benutzte Benzylcellulose in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, löst sich der Benzylcelluloseacetessigester klar in Aceton, Cyclohexan, Chloroform oder Tetrahydro-

furan. Aus dieser Lösung trocknet der Ätherester zu glatten<sup>-2-</sup>  
durchsichtigen Filmen auf.

Beispiel 2. 50 Gewichtsteile Äthylcellulose mit einem Gehalt  
von 1,5 Äthylresten je Glukoseanhydridrest werden in 200 Ge-  
wichtsteilen N-Methylpyrrolidon gequollen. In diese Mischung  
lässt man unter lebhaftem Rühren 40 Gewichtsteile Diketen lang-  
sam einlaufen. Die Temperatur des Reaktionsgemisches steigt da-  
bei langsam auf 130°, wobei die Reaktionsmasse völlig homogen wird.  
Nach dem Erkalten wird das überschüssige Diketen und das Methyl-  
pyrrolidon mit heissem Wasser ausgewaschen. Der Äthylcellulose-  
acetessigester hinterbleibt als krümelige braune Masse, die im  
Gegensatz zu der als Ausgangsmaterial angewandten in den ge-  
bräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslichen Äthylcellu-  
lose mit Tetrahydrofuran und Methylpyrrolidon klare, hochviskose  
Lösungen liefert.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Celluloseestern,  
dadurch gekennzeichnet, dass man Diketen mit hydroxylgruppenhal-  
tigen Verbindungen der Cellulosereihe umsetzt.