



Warszawa, dnia 15 lutego 1952 r.

C086 7/00



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 34619

Société Rhodiaceta
(Paryż, Francja)

Kl. 39 B, 12/01

386¹ 7/00

Sposób wytwarzania estrów celulozy

Zgłoszono 5 lutego 1947 r.

Udzielono 13 lipca 1951 r.

Pierwszeństwo: 8 lutego 1946 r. (Francja)

Podczas wytwarzania estrów celulozy sposobami znanymi, według których ester otrzymuje się rozpuszczony w mieszaninie estryfikującej, pierwsze ilości utworzonego estru pozostają pod działaniem odczynników dopóty, dopóki cała ilość celulozy nie zostanie zestryfikowana, przy czym pod wpływem mieszaniny estryfikującej estry celulozy ulegają depolimeryzacji, co pogarsza jakość produktu ostatecznego.

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu estryfikacji celulozy za pomocą kąpieli posiadającej zdolność rozpuszczania otrzymywanego estru celulozy, polegającego na tym, że w miarę tworzenia się estrów celulozy i przechodzenia ich do roztworu, roztwór ten oddziela się od nieprzetworzonej celulozy i rozcieńcza się go lub zobojętnia w celu zmniejszenia stopnia depolimeryzacji otrzymanego produktu.

W celu urzeczywistnienia sposobu stanowiącego przedmiot wynalazku można doprowadzić

kąpiel estryfikującą do zetknięcia z celulozą umieszczoną w urządzeniu posiadającym zdolność przepuszczania roztworu otrzymywanego estru i zatrzymywania włókien celulozy nie całkowicie zestryfikowanych. Włókna te pozostają w dalszym ciągu pod działaniem odczynników i estryfikacja ich postępuje dalej. W miarę tworzenia się estru celulozy przechodzi on do roztworu, który ze swej strony przechodzi przez urządzenie i reakcja przebiega w ten sposób dalej, dopóki cała ilość celulozy obrabianej nie ulegnie estryfikacji.

Można stosować jakiekolwiek bądź urządzenie, które posiada zdolność przepuszczania roztworu otrzymanego estru celulozy, np. wypełnione siatkami metalowymi, sączkami utworzonymi z materiałów włókienniczych odpornych na działanie kąpieli estryfikacyjnej, warstwami piasku, zwojami metalowymi, pierścieniami Raschiga itd.

Rozumie się, że wynalazek można stosować równie dobrze przy estryfikacji w sposób ciągły, jak i przerywany.

Poniżej podano kilka przykładów zastosowania wynalazku, nie ograniczających jego zakresu. W przykładach tych części oznaczają części wagowe.

Przykład I. 100 części celulozy, poddanych zwykłej obróbce wstępnej za pomocą kwasu octowego i bezwodnika kwasu octowego i ewentualnie niewielkiej ilości kwasu siarkowego, umieszcza się w aparacie, zaopatrzonym w odpowiednie mieszadło, z taką ilością kwasu octowego, bezwodnika kwasu octowego i kwasu siarkowego, iż mieszanina ostateczna zawiera 100 części kwasu octowego, 250 części bezwodnika kwasu octowego i 12 części kwasu siarkowego. Po upływie 45 minut przepuszcza się masę reakcyjną przez filtr utworzony z siatek metalowych i warstw materiałów włókienniczych, odpornych na działanie czynników acetylujących, na którym reakcja przebiega dalej aż do chwili zacetylowania i rozpuszczenia całej ilości celulozy użytej do przeróbki. Octan celulozy w miarę tworzenia się przechodzi do roztworu i splywa przez filtr. Do roztworu tego dodaje się natychmiast 80%-owego wodnego roztworu kwasu octowego w ilości 10 razy mniejszej, a następnie osadza się jak zwykle octan celulozy za pomocą znacznego nadmiaru wody. Otrzymany octan jest bardzo dobrej jakości. Jego roztwór o stężeniu 6% w mieszaninie chlorku metylowego i alkoholu wykazuje lepkość C. G. S. = 12, podczas gdy octan otrzymany za pomocą tej samej ilości odczynników, lecz według sposobów znanych wykazuje w tych samych warunkach lepkość C. G. S. równą tylko 2,8.

Przykład II. 100 części celulozy po zwykłej wstępnej obróbce poddaje się estryfikacji w kąpeli zawierającej 1200 części kwasu octowego, 250 części bezwodnika kwasu octowego, 100 części kwasu masłowego i 15 części kwasu siarkowego. Po upływie 40 minut estryfikowania masę reakcyjną wprowadza się do wirówki, której bęben jest wyłożony tkaniną filtrującą, sprasowaną, odporną na działanie kąpeli estryfikacyjnej, gdzie estryfikacja przebiega dalej aż do rozpuszczenia całej ilości celulozy użytej do przeróbki. Płyn przesączony zadaje się natychmiast roztworem octanu potasu, dzięki czemu zubożają się kwas siarkowy i uniemożliwia rozkład otrzymanego aceto-maślanu.

Otrzymany w ten sposób aceto-maślan posiada dwukrotnie większą lepkość niż aceto-maślan otrzymany sposobem dotychczas stosowanym.

Przykład III. Mieszaninę przygotowaną w sposób ciągły, zawierającą 100 części celulozy obrobionej wstępnie w sposób znany, 100 części kwasu octowego, 250 części bezwodnika kwasu octowego i 14 części kwasu siarkowego, poddaje się acetylowaniu w ciągu 10 minut w aparacie do acetylowania w sposób ciągły, opisanym w patencie francuskim nr 619699. Mieszaninę wychodzącą z tego aparatu wprowadza się pod ciśnieniem 45 — 50 kg/cm², za pomocą pompy tłokowej, do kolumny wyłożonej siatkami metalowymi o coraz to mniejszych oczkach, przy czym pierwsze z tych siatek posiadają 2000 oczek na cm², ostatnie zaś 10000 — 12000 oczek na cm². Czas przebywania w tej kolumnie wynosi 25 — 30% całego czasu trwania estryfikacji.

Włókna w tych warunkach tamują odpływ jednorodnej fazy utworzonej przez roztwór acetylcelulozy w kąpeli estryfikującej i przybliżają się stopniowo do wylotu aparatu w miarę swego przekształcania się i rozpuszczania. Roztwór octanu celulozy, który uchodzi z kolumny i do którego dodaje się natychmiast 60%-owego kwasu octowego w ilości równej 1/3 ilości roztworu, poddaje się dojrzewaniu w sposób ciągły do chwili otrzymania miana kwasu octowego równego 55%, po czym osadza się octan za pomocą dużej ilości wody.

6%-owy roztwór tego octanu w acetonie wykazuje lepkość C. G. S. = 11. Jeśli acetylowanie przeprowadza się w sposób ciągły w aparacie zaopatrzonym w mieszadło, bez wypełnienia siatkami metalowymi, i reguluje się bieg aparatu w ten sposób, że roztwór końcowy jest pozbawiony włókien niezacetylowanych, to 6%-owy roztwór otrzymanego octanu wykazuje lepkość tylko 3 — 4 jednostek C. G. S.

Kolumna użyta do acetylowania może być zaopatrzona zamiast w siatki metalowe w jakiekolwiek bądź inne wypełnienia o zmniejszających się wymiarach, które mogą stopniowo hamować przepływ włókien, np. zwoje metalowe, pierścienie Raschiga itd.

Przykład IV. Mieszaninę przygotowaną w sposób ciągły jak w przykładzie poprzednim i poddaną podobnemu acetylowaniu wstępnemu przeprowadza się za pomocą pompy do wirówki, której wylot umieszczony jest na obwodzie. Masę reakcyjną doprowadza się za pomocą pompy w pobliżu osi obrotu wirówki. W tych warunkach włókna, których gęstość wynosi 1,5, podczas gdy gęstość kąpeli acetylującej wynosi około 1,8, są hamowane i ulegają w

dalszym ciągu działaniu czynników estryfikujących, a odpływa z aparatu czysty roztwór produktu zacetylowanego.

Dla ostrożności na drodze odpływu roztworu można umieścić filtr, co jednak w przypadku dobrania odpowiedniej szybkości wirówki i krążenia materiału zwykle jest zbędne.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób estryfikowania celulozy za pomocą kąpieli, posiadającej zdolność rozpuszczania otrzymanego estru celulozy, znamienny tym, że w miarę tworzenia się estru celulozy i przechodzenia go do roztworu, roztwór ten oddziela się od reszty reakcyjnej i obrabia

tak, aby uniknąć znaczniejszej depolimeryzacji otrzymanego estru celulozy, podczas gdy w pozostałej, nie całkowicie zestryfikowanej masie reakcję prowadzi się dalej dopóty, aż nastąpi całkowita estryfikacja i rozpuszczenie użytej do przerobu celulozy.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w celu uniknięcia depolimeryzacji estru celulozy przerywa się działanie nadmiaru odczynników znajdujących się w roztworze oddzielanym, np. przez przeprowadzenie w kwas nadmiaru bezwodnika.

Société Rhodi  c  ta

Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy