

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

50950

Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 15. I. 1964 (P 103 457)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 21. III. 1966

Kl. 39 ~~101~~

MKP C 08 f 3/34

UKD BIBLIOTEKI

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: dr inż. Marcei Łączkowski, prof. Tadeusz Rosner

Właściciel patentu: Instytut Włókien Sztucznych i Syntetycznych, Łódź (Polska)

Sposób alkoholizy polioctanu winylu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób prowadzenia procesu alkoholizy polioctanu winylu.

Proces alkoholizy polioctanu winylu pozwala na uzyskanie włóknotwórczego polialkoholu winylowego. Z jego wodnych roztworów, najczęściej metodą formowania na mokro, otrzymuje się włókna syntetyczne o cennych właściwościach użytkowych i wysokich wskaźnikach wytrzymałościowych.

Według znanego dotychczas sposobu alkoholizy polioctanu winylu prowadzi się w roztworze alkoholowym z nieznacznym dodatkiem wody i stosuje się katalizatory zasadowe lub kwaśne. Katalizatory zasadowe są częściej stosowane w praktyce przemysłowej. Po przeprowadzeniu reakcji alkoholizy otrzymuje się polialkohol winylowy o minimalnej resztowej zawartości grup estrowych i popiołu. Produkt ten, w postaci subtelnie rozdrobnionego proszku, służy do sporządzania roztworów przędzalniczych. Niedogodność dotychczasowego sposobu stanowi fakt, że polialkohol winylowy silnie pęcznieje w wodzie, w wyniku czego otrzymuje się niejednorodny roztwór stężony o małej stabilności i zmiennej w czasie lepkości. Uniemożliwia to przetrzymywanie roztworów przędzalniczych i utrudnia proces przędzenia, szczególnie w przypadku powstania dużej ilości żeli. Niejednorodność roztworów wpływa także niekorzystnie na jakość włókien.

Znany jest sposób otrzymywania wolnych od

2

pęcherzyków stężonych wodnych roztworów polialkoholu winylowego. Sposób polega na dodaniu do roztworu niejonowych lub jonowych środków obniżających napięcie powierzchniowe i poddaniu roztworu wirowaniu na wirówce o sile odśrodkowej 300 G, w temperaturze ponad 60°C, na przykład 80°C. Sposób ten jednak nie zapewnia usunięcia mikrożeli z roztworu polialkoholu winylowego, przez co obniża się jakość włókna oraz występują trudności w przedzeniu włókien a mianowicie pękanie elementarnych włókienek, zatykanie filier i inne. Dodatkową niedogodnością tego sposobu jest długotrwałość procesu technologicznego oraz konieczność stosowania skomplikowanej aparatury.

Stwierdzono, że wymienionych niedogodności można uniknąć, jeżeli alkoholizę polioctanu winylu prowadzi się w obecności katalizatorów zasadowych lub kwaśnych z dodatkiem zawiesiny środków dyspergujących nierozpuszczalnych w alkoholach, a rozpuszczalnych w wodzie. Środki te stosuje się w ilości 0,2—5% wagowych w stosunku do ilości roztworu polimeru. W czasie hydrolizy następuje wytrącanie polialkoholu winylowego z jednoczesną okluzją emulgatora wewnątrz cząstek polimeru. Jako dyspergator stosuje się saponinę, sulfonowane pochodne węglowodorów alifatycznych, alifatyczno-aromatycznych lub też pochodne sulfonowe wyższych alkoholi alifatycznych

czy też inne dyspergatory nierozpuszczalne w niższych alkoholach alifatycznych. Dyspergator wprowadza się do alkoholowego roztworu polioctanu winylu w postaci dobrze zhomogenizowanej pasty w alkoholu metylowym a katalizator dopiero po dokładnym wymieszaniu zawiesiny dyspergatora z roztworem polimeru. Można również wprowadzać dyspergator w postaci dobrze zhomogenizowanej pasty do alkoholowego roztworu polioctanu winylu w sposób ciągły przy jednoczesnym stopniowym wprowadzaniu katalizatora i stosowaniu mieszania.

Pierwsza faza reakcji alkoholizy zachodzi w układzie jednorodnym, a następnie zaczyna się przy dostatecznym stopniu przereagowania wytrącanie polialkoholu winylowego. Zgodnie ze sposobem według wynalazku, do alkoholowego roztworu polioctanu winylu wprowadza się subtelnie rozdrobnioną zawiesinę dyspergatora nierozpuszczalnego w alkoholu, a następnie doprowadza układ do odpowiedniej temperatury wynoszącej około 40°C i dodaje katalizatora. W miarę postępu reakcji dyspergator okłuduje w wytrącających się cząstkach polimeru. Jednocześnie, dzięki obniżeniu napięcia powierzchniowego, dyspergator zapewnia powstawanie drobnych, niezbrylających się cząstek polimeru, co ułatwia prowadzenie procesu, szczególnie w przypadku zastosowania metody ciągłej. Lepiej przebiega również proces sączenia i przemycania otrzymanego produktu reakcji alkoholizy. Dodany dyspergator, przy właściwym doborze jego składu i stężenia, nie wpływa natomiast na wielkość stopnia polimeryzacji i resztowej zawartości grup estrowych polimeru. Po zakończeniu reakcji alkoholizy polimer odsącza się, przemywa alkoholem metylowym i suszy. Zbędne są jakiegokolwiek dodatkowe procesy, np. obróbki termicznej czy chemicznej. Po wysuszeniu i sproszkowaniu w młynie kulowym produkt nadaje się do sporządzania roztworów przedzalnich i przekształcenia na włókno.

Polialkohol winylowy otrzymany sposobem według wynalazku tj. z zawartością dyspergatora okłudowanego wewnątrz cząstek polimeru, rozpuszcza się w wodzie znacznie szybciej, niż polimer otrzymany dotychczasowymi sposobami. Można go rozpuszczać w wodzie o temperaturze pokojowej i następnie ogrzewać, lub też stosować od razu wodę gorącą. Zbędne jest ewentualne stosowanie wody chłodnej w pierwszej fazie rozpuszczania i jakiegokolwiek dodatek środków zmniejszających napięcie powierzchniowe. Polimer rozpuszcza się, niezależnie od stosowanego sposobu rozpuszczania, bez tworzenia zbryleń i żeli. Już po trzech godzinach rozpuszczania w temperaturze 70°C otrzymuje się roztwory stężone, np. 15%-owe, o określonej lepkości, która praktycznie biorąc nie ulega zmianie przy dalszym ogrzewaniu z mieszaniem, czy też podczas wielodniowego przechowywania w temperaturze 70°C. Szybsze rozpuszczanie się polialkoholu winylowego oraz większa stabilność jego roztworów wynika ze zmian solwatacji mikrocząstek i większej jednorodności roztworów przedzalnich. Analogicznych wyni-

ków nie daje się osiągnąć przez zastosowanie dyspergatorów dopiero w procesie rozpuszczania polimeru. Właściwy i dogodny przebieg procesu rozpuszczania oraz jednoczesną wysoką stabilność roztworów przedzalnich osiąga się tylko wtedy, gdy zgodnie ze sposobem według wynalazku zapewnia się okłuzję dyspergatora wewnątrz wytrąconych cząstek polimeru.

Wodne roztwory polialkoholu winylowego, otrzymane w procesie alkoholizy z dodatkiem odpowiedniego dyspergatora, mają lepkość niższą niż roztwory uzyskane ze zwykłego polialkoholu. Dzięki temu można podwyższyć stężenie polimeru w roztworach przedzalnich, co ułatwia prowadzenie procesu formowania i polepsza właściwości otrzymanych włókien.

Sposób według wynalazku zapewnia prawidłowy przebieg procesu alkoholizy, pozwala uzyskać polimer o niższym ciężarze nas powym, stwarza możliwość otrzymania bardziej jednorodnych i stabilnych roztworów przedzalnich, łatwiejszych do formowania włókien, które wykazują wyższą wytrzymałość mechaniczną w porównaniu z wytrzymałością włókien wytworzonych ze zwykłego polialkoholu.

Przykład. Przeprowadzono porównanie wyników alkoholizy polioctanu winylu bez dodatku i z dodatkiem dyspergatora. Stosowano polimer o stopniu polimeryzacji 1500 i do alkoholizy użyto 23%-we roztwory w metanolu. Jako katalizator zastosowano 30%-wy wodny roztwór NaOH w alkoholu metylowym. Ilość użytego katalizatora wynosiła 0,2 mola NaOH na 1 mol polimeru. Temperatura reakcji wynosiła 40°C, czas — 2 godz. Jako dyspergator zastosowano saponinę w ilości 2% w stosunku do roztworu polioctanu. Otrzymano dwa rodzaje polialkoholu winylu o następujących właściwościach:

45	Ciężar nasypowy polimeru z dyspergatorem	0,18 g/cm ³
	Ciężar nasypowy polimeru bez dyspergatora	0,21 „
	Zawartość popiołu w polimerze z dyspergatorem	0,33%
50	Zawartość popiołu w polimerze bez dyspergatora	0,31%
	% grup acetylenowych w polimerze z dyspergatorem	0,32%
55	% grup acetylenowych w polimerze bez dyspergatora	0,34%
	Lepkość 15%-wych roztworów w viskozymetrze Hopplera w 70°C:	
	Po 6 godzinach dla polimeru z dyspergatorem	98 sek (Kulka nr 4)
60	Po 6 godzinach dla polimeru bez dyspergatora	111 sek „
	Po 10 dniach dla polimeru z dyspergatorem	100 sek „
65	Po 10 dniach dla polimeru bez dyspergatora	123 sek „

Żele w 1 ml roztworu przedziałniczego:

Po 3 dniach dla polimeru

z dyspergatorem

0— 3

Po 2 dniach dla polimeru

bez dyspergatora

8—10 5

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób alkoholizy polioctanu winylu w roztworze alkoholowym i wobec katalizatorów zasadowych lub kwaśnych, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się z dodatkiem zawiesiny dyspergatora nierozpuszczalnego w alkoholach w ilości od 0,2% do 5% wagowych w stosunku do ilości roztworu polimeru.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że 20

dyspergator wprowadza się do alkoholowego roztworu polioctanu winylu w postaci dobrze zhomogenizowanej pasty w alkoholu metylowym, a katalizator dopiero po dokładnym wymieszaniu zawiesiny dyspergatora z roztworem polimeru.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dyspergator wprowadza się w postaci dobrze zhomogenizowanej pasty do alkoholowego roztworu polioctanu winylu w sposób ciągły przy jednoczesnym stopniowym wprowadzaniu katalizatora i stosowaniu mieszania.

4. Sposób według zastrz. 1, 2 i 3, **znamienny tym**, że jako dyspergator stosuje się saponinę, sulfonowane pochodne węglowodorów alifatycznych, alifatyczno-aromatycznych lub też pochodne sulfonowe wyższych alkoholi alifatycznych.