



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 04.12.78 (21) 2691153/23-05

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 30.11.80. Бюллетень № 44

Дата опубликования описания 03.12.80

(11) 783301

(51) М. Кл.³

С 08 F 116/06

С 08 F 8/12

(53) УДК 678.744.

.72.02 (088.8)

(72) Авторы
изобретения

Л. Л. Еженкова, Т. В. Трапезникова, В. М. Островская,
М. Э. Розенберг, Н. И. Тяжло, В. В. Консетов, Г. И. Козлова,
В. П. Кельнер и С. В. Троицкий

(71) Заявитель

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Изобретение относится к способу получения поливинилового спирта (ПВС), который используют в качестве защитного коллоида при производстве поливинилацетатных дисперсий, в качестве связующего для шлихтования хлопчатобумажной пряжи и по другим назначениям.

Известен способ получения ПВС щелочным алкоголизмом, включающий порционную подачу спиртового раствора поливинилацетата (ПВА). При этом порции метанольного раствора ПВА с концентрацией 35-40% подают в метанольный раствор метилата натрия с концентрацией 0,05-0,5% при 40-65°C с такой скоростью, чтобы предыдущая порция ПВА завершила фазу "геля" в реакционной смеси [1].

Однако этот способ не предотвращает стадию гелеобразования, а потому требует применения мешалок специальной конструкции.

Наиболее близким к данному по технической сущности и достигаемому эффекту является известный способ получения ПВС, непрерывной подачей 25-35%-ного спиртового раствора ПВА в спиртовой раствор щелочи (концентрация щелочи в омывающей ванне 0,01-

0,2%, концентрация ПВА в спиртовом растворе 25-35 вес.%) [2].

- Соотношение спиртового раствора ПВА и спиртового раствора щелочи 1:0,04. Этот способ позволяет получить гранулированный ПВС со степенью гидролиза ~98,5%. Однако этот способ позволяет получать продукт только в узком диапазоне молекулярных весов с характеристической вязкостью 0,6-0,9 дл/г. Применяемый 25%-ный спиртовый раствор ПВА (характеристическая вязкость 0,4-0,55 дл/г) имеет эффективную вязкость, равную $0,4 \cdot 10^2$. В случае применения спиртового раствора ПВА даже с концентрацией 28 масс.% эффективная вязкость при характеристической вязкости ПВА 1,29 дл/г составляет $2 \cdot 10^4$, что не позволяет реализовать процесс в промышленных условиях. Кроме того, даже при использовании низкомолекулярного ПВА выход гранулированного продукта с размером частиц 0,25-2 мм не превышает 50%. В процессе также имеет место образование геля (длительность выделения ПВС составляет 2-3 мин). И наконец, проведение процесса в реакторах с интенсивным пе-

ремешиванием требует больших энергозатрат.

Целью изобретения является уменьшение энергозатрат процесса и увеличение выхода продукта с широким диапазоном молекулярного веса.

Эта цель достигается тем, что спиртовой раствор ПВА с эффективной вязкостью ($\eta_{\text{эф}}$) $1,2 \cdot 10^2 - 1,5 \cdot 10^4$ сП, загружают в 0,21-1,20%-ный спиртовой раствор щелочи при весовом соотношении спиртового раствора ПВА и спиртового раствора щелочи от 1,0:0,5 до 1:2.

Для сокращения расхода спирта в качестве разбавителя в омыляющей ванне наряду с метанолом используют и маточный раствор от омыления ПВА.

Примеры 1-3 (контрольные). В колбу емкостью 250 мл, снабженную рубашкой, мешалкой со скоростью вращения 1000 об/мин и четырьмя тубусами для верхней загрузки компонентов реакции и нижней выгрузки готового ПВС, загружают 60 мл метанола, 1,5 мл 8%-ного метанольного раствора NaOH , нагревают смесь до $45-50^\circ\text{C}$ и при этой температуре вводят в щелочную ванну со скоростью 60 мл/ч (48 г/ч) 28%-ный метанольный раствор ПВА.

Пример 4 (контрольный). В аппарат емкостью 5 м³, снабженный якорной мешалкой со скоростью вращения 42 об/мин, при температуре помещения загружают 1000 кг метанола, 42 кг (5 масс.%) метанольного раствора щелочи и непрерывно в течение 20 мин при $40-45^\circ\text{C}$ загружают 2000 кг рас-

вора ПВА в метаноле (температура раствора 40°C).

Пример 5. В аппарат емкостью 5 м³ загружают метанол, метанольный раствор щелочи и спиртовой раствор ПВА в количествах соответственно примеру 4 и выдерживают реакционную массу в течение 1 ч.

Для стабилизации суспензии ПВС загружают 14 кг 5%-ного раствора щелочи, после чего суспензию ПВС в маточнике перекачивают насосом в другой реактор с мешалкой со скоростью вращения 15 об/мин, где выдерживают при $56-58^\circ\text{C}$ в течение 1 ч.

Пример 6. Процесс проводят аналогично примеру 5, но только в качестве исходного полимера используют низкомолекулярный ПВА с $[\eta]=0,45$ дл/г.

Пример 7. В аппарат емкостью 0,6 м³, снабженный мешалкой со скоростью вращения 210 об/мин, загружают 272 кг маточного раствора, полученного в процессе по примеру 5, 48 кг 8%-ного раствора щелочи, после чего при $45-50^\circ\text{C}$ загружают 160 кг 10%-ного раствора ПВА в метаноле.

После часовой выдержки реакционной массы при $50-55^\circ\text{C}$ для стабилизации суспензии ПВС загружают 10 кг 8%-ного раствора щелочи и процесс продолжают еще 1 ч. Затем хорошо гранулированный порошок отделяется от маточного раствора на центрифуге.

Пример 8. Процесс проводят аналогично примеру 5, но в качестве исходного ПВА используют раствор ПВА с эффективной вязкостью $2 \cdot 10^3$.

Условия и результаты опытов показаны в таблице.

Показатель	Пример, №							
	1	2	3	4	5	6	7	8
[η] ПА, дл/г	1,2	0,45	4	0,45	1,2	0,45	4	0,75
η_{sp} , СП	$2 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^2$	-	$1,2 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$
Концентрация ПА, вес. %	28	28	28	49	22	49	10	40
Концентрация щелочи в омыляющей ванне, вес. %	0,2	0,15	Полимер с такой концентрацией невозможно загрузить в реактор					
Температура загрузки ПА, °С	45-50	50						
Весовое соотношение раствора поливинилацетата и раствора щелочи в ванне	1:0,04	1:0,01						
Длительность загрузки раствора ПА в омыляющую ванну, ч	-	-						
Гелеобразование, мин	10	8						
Общий коэффициент заполнения аппарата	0,47	0,47						
Число оборотов мешалки в минуту	1000	1000						
Внешний вид продукта	Куски полимера	Эмульсия						
			-	-	Порошок с размером частиц до 2 мм	Мелкий порошок	Мелкий порошок	Порошок

783301

6

Продолжение таблицы

Показатель	Пример, №							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Содержание ацетатных групп, масс. %	2	1,8	-	-	2,2	0,8	0,7	2,5
$[\eta]$ ПВС, дл/г	1,03	0,41	-	-	1,02	0,41	2,03	0,68
Выход ПВС с размером частиц 0,25-2 мм, масс. %	10	50	-	-	98	92	86	92

П р и м е ч а н и е : ПВА, используемый в примерах 1, 2, 4, 5, 6 и 8, представляет собой продукт полимеризации винилацетата в растворе с химическим инициированием. ПВА, используемый в примерах 1 и 7, представляет собой продукт эмульсионной полимеризации.

Изобретение позволяет получать ПВС в широком диапазоне молекулярных весов на типовом оборудовании без конструирования громоздких, дорогостоящих, энергоемких приводов.

Использование данного изобретения позволяет увеличить коэффициент заполнения реакторов без увеличения нагрузки на привод мешалки за счет отсутствия "геля", а следовательно, и увеличить съём продукта с единицы оборудования. Кроме того, способ позволяет для разбавления в омыляющей ванне спиртового раствора ПВА повторно использовать маточные растворы после омыления, что приводит к сокращению расхода растворителя, а также сокращает общее количество растворов, направляемых на регенерацию.

Формула изобретения

Способ получения поливинилового спирта непрерывной подачей спиртового

раствора поливинилацетата в спиртовой раствор щелочи, отличающийся тем, что, с целью уменьшения энергоемкости процесса и увеличения выхода продукта с широким диапазоном молекулярного веса, спиртовой раствор поливинилацетата с эффективной вязкостью $1,2 \cdot 10^2 - 1,5 \cdot 10^3$ сп. загужают в 0,21-1,20%-ный спиртовой раствор щелочи при весовом соотношении спиртового раствора поливинилацетата и спиртового раствора щелочи от 1,0:0,5 до 1:2.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

- 15 1. Патент США № 3296236, кл. 260-91.3, опублик. 1967.
2. Выложенная заявка Японии
- 20 № 50-15504, опублик. 1975 (прототип).

Составитель Н. Котельникова

Редактор Т. Новожилова Техред М. Кузьма Корректор И. Муска

Заказ 8471/28

Тираж 549

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4