

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

48161

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 27. III. 1962 (P 98 583)

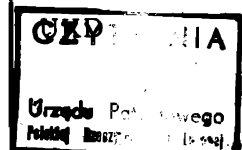
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 18. V. 1964

Kl. ~~33-08-01~~

3964, 3/34

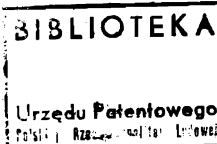
MKP C 08 + 3/34



Współtwórcy wynalazku: Tadeusz Rosner, Zenon Joffe, Helena Zarzycka,
Stanisław Skuciński, Krystyna Pawlaczyk

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

Sposób wytwarzania polialkoholu winylowego o właściwościach włóknotwórczych



1

Otrzymywanie polialkoholu winylowego posiada duże znaczenie dla przemysłu włókien sztucznych, ze względu na możliwość otrzymywania z niego włókna syntetycznego o dużej wytrzymałości i odporności chemicznej, dającego się modyfikować w szerokim zakresie.

Polialkohol winylowy nadający się do przedzenia winien charakteryzować się wysokim stopniem polimeryzacji (1500–2000), niską zawartością związków mineralnych (popiołu) i resztowych grup acetylowych, a także możliwie małym rozrzutem ciężarów cząsteczkowych.

Według publikacji i opisów patentowych, włóknotwórczy polialkohol winylowy otrzymuje się najczęściej metodą alkalicznego zmydlenia poliocctanu winylu. Jako katalizatory stosuje się: ług sodowy, ług potasowy, metylan sodowy i inne. Zmydlenie prowadzi się w zakresie temperatur 30–80°C. Jako środowisko reakcji stosowano niższe alkohole alifatyczne bez obecności wody, lub wobec wody (najczęściej w postaci wodnej emulsji poliocctanu winylu lub jako rozpuszczalnik katalizatora alkalicznego). Czas trwania reakcji zmydlenia wynosił 2–15 godzin. Stężenie katalizatora do zmydlenia stosowano w bardzo szerokich granicach. Sposoby te wykazują szereg wad.

Uzyskanie co najmniej 99%-owej przemiany poliocctanu winylu na polialkohol winylowy (jeden z warunków zabezpieczających właściwości włóknotwórcze), jest możliwe przez stosowanie albo du-

2

żej ilości katalizatora i czasu 1–3 godzin w stosunkowo wysokiej temperaturze (około 60°C), bądź też przy mniejszej ilości katalizatora i znacznie dłuższym czasie do 15 godzin. Takie prowadzenie procesu zmydlenia powoduje stosunkowo duże zawartości popiołu w polialkoholu winylowym, a mianowicie powyżej 1%. Polimer włóknotwórczy natomiast nie powinien zawierać popiołu więcej niż 0,1 – 0,3%, gdyż w przeciwnym przypadku nie nadaje się on do przedzenia. W celu zubożenia polialkoholu winylowego po zmydleniu dużą ilością ługu, zużywa się bardzo duże ilości alkoholu metylowego, co jest niekorzystne ze względów ekonomicznych. Prowadzenie zmydlenia w wysokiej temperaturze powoduje „niezachowawczy” przebieg procesu i pogorszenie właściwości włóknotwórczych polialkoholu winylowego, przejawiające się między innymi w silnym żelowaniu się roztworów przednych (około 15% roztwór polimeru w wodzie). Bardzo długi czas zmydlenia w granicach 15 godzin jest również niekorzystny ze względów ekonomicznych. Stosowanie do zmydlenia emulsji wodnej poliocctanu winylu prowadzi do otrzymania produktu o stosunkowo dużej zawartości resztowych grup acetylowych (ponad 1%), co jest niekorzystne ze względu na właściwości włóknotwórcze polialkoholu winylowego.

W procesie zmydlenia alkalicznego poliocctanu winylu zamiast ługu stosowano również amoniak. Proces prowadzono stosując amoniak gazowy lub w posta-

5

10

15

20

25

30

ci roztworu wodnego, pod ciśnieniem normalnym w temperaturze pokojowej, oraz pod zwiększonym ciśnieniem w temperaturze 100°C. Czas trwania dla procesu bezciśnieniowego wynosił 48 godzin, dla ciśnieniowego około 6 godzin. Uzyskany w ten sposób przez zmydlenie polialkohol winylowy posiadał około 2% resztowych grup acetylowych. Stwierdzono przy tym jedynie dodatni wpływ amoniaku na barwę otrzymanego produktu.

Prowadzono również zmydlenie polioctanu winylu nasycając go wstępnie amoniakiem w ilości około 2 g/mol polioctanu winylu, w temperaturze pokojowej, a następnie prowadząc zmydlenie za pomocą stosunkowo dużej ilości ługu sodowego (0,1 — 0,4 mol/mol polioctanu winylu).

Stosowanie jako katalizatora zmydlenia samego amoniaku nie jest korzystne zarówno z powodu otrzymywania produktu o zbyt dużej zawartości resztowych grup acetylowych, a mianowicie 2%, jak i z powodu zbyt długiego czasu trwania procesu.

Znany jest także sposób zmydlenia przy zastosowaniu amoniaku i ługu sodowego łącznie. W tym przypadku jednak stosowano amoniak w małych ilościach w celu modyfikowania barwy polimeru, natomiast właściwe zmydlenie prowadzono przy zastosowaniu dużych ilości ługu, a mianowicie takich jego ilości, jak w metodzie alkalicznej bez stosowania amoniaku.

Postępowanie to jest zatem obarczone tymi samymi wadami, które zostały omówione poprzednio w odniesieniu do stosowania samego ługu sodowego.

Wszystkich wyżej wymienionych wad pozbawiony jest polialkohol winylowy wytworzony sposobem według wynalazku.

Stwierdzono bowiem, że bezpośredni wpływ na jakość produktu reakcji zmydlenia polioctanu winylu mają wzajemne stosunki stężeń składników mieszaniny reakcyjnej.

Celem wynalazku było zatem znalezienie takiego sposobu prowadzenia reakcji zmydlenia polioctanu winylu metodą alkaliczną w temperaturze 30—45°C, w środowisku alkoholowo-wodnym, który umożliwiałby zachowanie najkorzystniejszych i ściśle określonych stosunków stężeń składników mieszaniny reakcyjnej podczas całego procesu zmydlenia oraz znalezienie wartości tych stosunków.

Według wynalazku zatem, do alkoholu, najkorzystniej metanolu, wprowadza się jednocześnie i w sposób ciągły w czasie około dwóch godzin alkoholowy, najkorzystniej metanolowy roztwór polioctanu winylu, amoniak gazowy w ilości 0,8—6 moli/1 mol polioctanu winylu oraz wodorotlenek alkaliczny w ilości 0,07 — 0,25 mola/1 mol polioctanu winylu, przy czym wraz z polioctanem winylu wprowadza się taką ilość alkoholu, ażeby w środowisku reakcji umieścić alkohol w ilości, która byłaby potrzebna do otrzymania 10—15%-wego roztworu poddanego reakcji polioctanu winylu w sumarycznej ilości alkoholu w końcu drugiej godziny, jednocześnie zaś do środowiska reakcji wprowadza się wodę w ilości 0,8—1,4% wagowych w stosunku do powyższej ilości alkoholu, a następnie w czasie około jednej godziny do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się gazowy amoniak w ilości 1/3 molowe w stosunku do ilości uprzednio wprowadzonego amoniaku.

Korzystnie jest, jeżeli wodę i wodorotlenek alkaliczny wprowadza się do środowiska reakcji łącznie, w postaci wodnego roztworu tego wodorotlenku.

Przykład: Do reaktora zawierającego 5700 części wagowych alkoholu metylowego wprowadza się, intensywnie mieszając, w ciągu 120 minut 5170 części wagowych 21%-wego roztworu polioctanu winylu w alkoholu metylowym, oraz 80 części wagowych ługu sodowego rozpuszczonego w 140 częściach wagowych wody. Temperatura reakcji wynosi 43°C. Po wprowadzeniu reagentów masę reakcyjną miesza się w temperaturze 43°C jeszcze w ciągu 60 minut.

Od początku prowadzenia zmydlenia, przez masę reakcyjną w reaktorze przepuszcza się gazowy amoniak w ilości 766 części wagowych w ciągu 180 minut. Amoniak dozuje się w sposób następujący: w ciągu pierwszych 2 godzin — 300 części wagowych/godzinę

w ciągu trzeciej godziny — 166 części wagowych/godzinę.

Otrzymany polialkohol winylowy wyodrębnia się z mieszaniny poreakcyjnej na wirówce i przemywa alkoholem metylowym w ilości 3200 części wagowych do uzyskania pH przesącza 5,7—6,5. Otrzymuje się polialkohol winylowy o następujących właściwościach: stopień polimeryzacji — 1700, zawartość resztowych grup acetylowych — 0,40%, zawartość popiołu — 0,25%. Produkt posiada bardzo dobre właściwości włóknotwórcze.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polialkoholu winylowego o właściwościach włóknotwórczych przez zmydlenie polioctanu winylu metodą alkaliczną, przy zastosowaniu ługu alkalicznego łącznie z gazowym amoniakiem, w środowisku alkoholowo-wodnym i w temperaturze 30—45°C, znamieny tym, że do alkoholu, najkorzystniej metanolu wprowadza się jednocześnie i w sposób ciągły w czasie około dwóch godzin alkoholowy, najkorzystniej metanolowy roztwór polioctanu winylu, amoniak gazowy w ilości 0,8—6 mola/1mol polioctanu winylu oraz wodorotlenek alkaliczny w ilości 0,07 — 0,25 mola/1mol polioctanu winylu, przy czym wraz z polioctanem winylu wprowadza się taką ilość alkoholu, ażeby w środowisku reakcji umieścić alkohol w ilości, która byłaby potrzebna do otrzymania 10—15%-wego roztworu poddanego reakcji polioctanu winylu w sumarycznej ilości alkoholu w końcu drugiej godziny, jednocześnie zaś do środowiska reakcji wprowadza się wodę w ilości 0,8—1,4% wagowych w stosunku do powyższej ilości alkoholu, a następnie w czasie około jednej godziny do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się gazowy amoniak w ilości 1/3 molowo w stosunku do ilości uprzednio wprowadzonego amoniaku.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że wodę i wodorotlenek alkaliczny wprowadza się do środowiska reakcji łącznie, w postaci wodnego roztworu tego wodorotlenku.