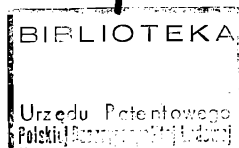


Opublikowano dnia 15 października 1955 r.



C086 3/06



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 37184

Kl. 12 o, 6

Société „Rhodiaceta“

Paryż, Francja

Ciągły sposób wytwarzania estrów celulozy

Udzielono patentu z mocą od dnia 21 lipca 1953 r.

Pierwszeństwo: 29 października 1952 r. (Francja)

Wynalazek dotyczy ciągłego sposobu wytwarzania estrów celulozy, a zwłaszcza octanów celulozy. Sposób ten przeprowadza się w fazie jednorodnej, to jest w środowisku rozpuszczalnika rozpuszczającego ester wytwarzany.

Sposób według wynalazku polega na rozwłóknianiu celulozy w dużej ilości wody, z wytworzeniem rozproszonej o słabym stężeniu oraz na usuwaniu całkowitej wody w sposób ciągły, przy czym ostatnie stadium usuwania wody uskutecznia się przez systematyczne zastępowanie jej rozpuszczalnikiem estru wytwarzanego, wreszcie na estyfikowaniu w sposób ciągły bez pośredniego suszenia, celulozy przepojonej rozpuszczalnikiem, stosując urządzenie, w którym wał, posiadający na odcinku czynnym przerywane zwoje tworzące oddzielne skrzydełka śrubowe, obraca się wewnątrz zbiornika, zaopatrzonego w otwór zasilający i opróżniający, którego powierzchnia wewnętrzna posiada występy w kształcie zębów, przy czym zbiornik i wał posiadają ruch postępowo zwrotny względem

siebie. Urządzenie to jest zaopatrzone w narządy umożliwiające regulowanie temperatury i w przewody do doprowadzania odczynników w miejscach określonych.

Według wynalazku można stosować celulozę jakiegokolwiek bądź pochodzenia, zwłaszcza odpadki bawełniane lub papkę drzewną w kawałkach lub w postaci arkuszy. Możliwe jest również stosowanie papki o niższej zawartości procentowej alfa-celulozy, niż to jest zwykle wymagane przy acetylowaniu. Celuloza może również być w postaci arkuszy zwartych, które rozwłókniają się źle w środowiskach bezwodnych lub w obecności nieznacznych ilości wody.

Sposób według wynalazku polega na tym, że celulozę rozwłóknia się najpierw w obecności dużych ilości wody, co najmniej w 15-krotnej, najkorzystniej 15–30-krotnej, ilości wody w stosunku do jej wagi w ten sposób, aby otrzymać rozproszynę o słabym stężeniu. Można stosować w tym celu urządzenia zaopatrzone w mieszadła lub urządzenia stosowane w pa-

piernictwie albo jakikolwiek inny przyrząd nadający się do rozwłókniania.

Następnie usuwa się z papki całą ilość wody zawartej w rozpuszczalniku i ostatnie stadium tego usuwania przeprowadza się w sposób ciągły, zastępując wodę rozpuszczalnikiem estru wytwarzanego. Rugowanie wody przeprowadza się w sposób systematyczny, to jest stosując rozpuszczalnik o wzrastającym stężeniu, co pozwala na wchłonięcie rozpuszczalnika w ilości 3—10-krotnie większej od wagi celulozy. Celulozę wyżyma się za pomocą odpowiednich urządzeń w ten sposób, że nie zawiera ona więcej niż dwu- do sześciokrotną ilość rozpuszczalnika w stosunku do jej ciężaru.

Do usuwania wody można stosować wszelkie nadające się do tego celu urządzenia, np. taśmy transportowe, filtry próżniowe, wirówki lub na przykład aparat w kształcie tarczy dziurkowanej, umożliwiającej usuwanie cieczy, ewentualnie pod działaniem próżni, przy czym tarcza ta obraca się około swej osi w ten sposób, iż różne jej części przechodzą kolejno pod płaszczyzną skośną, zasilaną rozpuszczalnikiem estru, którego stężenie wzrasta od jednej powierzchni skośnej do drugiej.

Zwłaszcza korzystne wyniki osiąga się, stosując przyrząd podobny do tłoczni papki papierniczej. Na pierwszym odcinku blachy metalowej następuje odciekanie i wyżymanie pod działaniem wałków tłocznych i skrzyń ssących. Zastępowanie pozostałej wody rozpuszczalnikiem estru wytwarzanego skutecznia się jednocześnie. W tym celu skośne powierzchnie zraszające umieszcza się nad wałkami tłocznymi, które ze swej strony umieszczone są nad skrzyniami ssącymi. Każda z powierzchni zraszających jest zasilana rozpuszczalnikiem pochodzącym ze skrzyni ssącej umieszczonej za nią, licząc w kierunku przesuwania się papki.

Celulozę przepojoną rozpuszczalnikiem, znajdującą się w stanie rozdrobnionym wprowadza się stale w sposób ciągły do urządzenia opisanego w patencie francuskim nr 932476, zaopatrzonego w płaszcze do krążenia cieczy i przewody doprowadzające odczynniki do otworu zasilającego. Estryfikowanie przeprowadza się w tym urządzeniu w sposób ciągły przez doprowadzanie w sposób ciągły odczynników do estryfikowania i regulowanie temperatury za pomocą wody o temperaturze ustalonej.

Jako odczynniki do estryfikowania stosuje się mieszaniny bezwodnika kwasu organicznego, katalizatora i rozpuszczalnika wytwarzanego estru celulozowego. Roztwór estru opuszczającego urządzenie poddaje się dalszemu traktowaniu

pożądanemu, na przykład hydrolizie, osadzaniu, dojrzewaniu, przemycaniu i suszeniu.

Przytoczony poniżej przykład nie ograniczający zakresu wynalazku pozwala na lepsze zrozumienie go.

Przykład. Papkę drzewną w postaci arkuszy wprowadza się z prędkością 150 kg na godzinę z nadmiarem wody do urządzenia rozwłókniającego. Rozwłóknianie przeprowadza się w temperaturze zwykłej i otrzymaną zawiesinę przelewa z dodatkową ilością wody do kadzi zaopatrzonej w mieszadło tak, aby zawartość celulozy w zawieszynie wynosiła 2%. Zawiesinę tę przeprowadza się na blachę metalową urządzenia wytłaczającego, przy przechodzeniu przez którą produkt odcieka i jest poddawany działaniu jednego wałka wyciskającego i skrzyni ssącej lub większej ich liczby. Woda unoszona na taśmie przez celulozę jest usuwana w dalszym ciągu przez zastępowanie jej kwasem octowym, stanowiącym rozpuszczalnik estru wytwarzanego, za pomocą powierzchni zraszających i skrzyń ssących. Ostatnia powierzchnia zraszająca (licząc w kierunku przesuwania się taśmy celulozowej) jest zasilana lodowatym kwasem octowym i każda poprzednia powierzchnia zraszająca jest zasilana kwasem rozcieńczonym, pochodzącym ze skrzyni ssącej znajdującej się za nią. W ten sposób ilość kwasu potrzebna do usunięcia wody zmniejsza się do minimum i ciężar jego jest 3—10-krotnie większy od ciężaru celulozy, przy czym taśma celulozowa, która przeszła pod ostatnią powierzchnią zraszającą, jest przepojona bezwodnym kwasem octowym. Taśmę tę następnie wyżyma się między dwoma wałkami, które mogą być zaopatrzone w urządzenie ssące, wskutek czego ilość kwasu zostaje zredukowana w przybliżeniu do ciężaru dwukrotnie większego od ciężaru celulozy, następnie poddaje się działaniu rozdrabniarki. Celulozę w ten sposób obrobioną wprowadza się jednocześnie z 300 litrami na godzinę lodowatego kwasu octowego do zasilającego otworu urządzenia opisanego w patencie francuskim 932476, zaopatrzonego w płaszcze i przewody, jak wskazano powyżej. Do urządzenia tego wprowadza się w sposób ciągły z prędkością 870 litrów na godzinę mieszaninę utworzoną z

			wego
9	"	"	kwasu siarkowego 66°Bé
360	"	"	bezwodnika kwasu octowego 97%-owego

przepuszczając przez płaszcze wodę o temperaturze 12°C przez pierwszy płaszc, 20°C przez drugi, 40°C przez trzeci i 55°C przez czwarty,

licząc w kierunku przesuwania się masy reakcyjnej w celu regulowania temperatury w środowisku reakcyjnym.

Roztwór trójoctanu wychodzący z aparatu poddaje się odstaniu, oddzielony trójoctan prze-mywa się i suszy w sposób znany.

Sposób według wynalazku został przedstawio-ny na przykładzie odnoszącym się do wytwarza-nia trójoctanu celulozy, lecz można go, rozumie się, stosować do wytwarzania innych estrów lub karboksylowych estrów mieszanych, np. propio-nianu lub maślanu celulozy.

W przykładzie przytoczonym estryfikowanie jest prowadzone w obecności kwasu octowego stanowiącego rozpuszczalnik estru wytwarzane-go; nie wychodząc poza ramy wynalazku można stosować inny rozpuszczalnik estru wytwarza-nego, np. chlorek metylenu.

Ponadto estryfikowanie można przeprowadzać stosując różne stopnie rozcieńczenia w zależno-ści od lepkości i zdolności przesączania, żąda-nych od produktu ostatecznego, przy czym roz-

cieńczenie charakteryzuje się stosunkiem car-kowej wagi mieszaniny reakcyjnej do celu-lozy.

Zastrzeżenie patentowe

Ciągły sposób wytwarzania estrów celulozy, znamienny tym, że usuwa się całą ilość wody zawartej w rozproszynie celulozy w dużej ilości wody, przy czym ostatnią fazę usuwania wody przeprowadza się w sposób ciągły przez syste-matyczne wycieśnianie jej rozpuszczalnikiem estru wytwarzanego, a następnie celulozę napo-joną rozpuszczalnikiem estryfikuje się, bez po-średniego suszenia, bezwodnikiem kwasu orga-nicznego w obecności katalizatora i rozpuszczal-nika estru wytwarzanego, stosując urządzenie opisane w patencie francuskim Nr 932476, zao-patrzone w płaszcze do krążenia cieczy i prze-wody doprowadzające odczynniki.

Société „Rhodiaceta“

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych