

23 listopada 1931 r.

COB b 3/06

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 14644.

Kl. 12 o 6.

U. S. Industrial Alcohol Co.
(New York, N. Y., Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób wytwarzania octanu błonnika.

Zgłoszono 25 stycznia 1929 r.

Udzielono 29 września 1931 r.

Pierwszeństwo: 24 lutego 1928 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Przy zwykłych sposobach wytwarzania octanu błonnika zadaje się błonnik co najmniej dwa i pół raza większą ilością na wagę bezwodnika octowego, w obecności czterodo pięciokrotnej ilości kwasu octowego lodowatego oraz niewielkiej ilości kwasu siarkowego, który spełnia rolę środka kondensującego. W wyniku otrzymuje się octan błonnika, rozpuszczalny w chloroformie i nierozpuszczalny lub trudno rozpuszczalny w acetonie. Można jednak również otrzymać octan błonnika, rozpuszczalny w mieszaninie alkoholu i chloroformu.

Taki octan błonnika może być przeprowadzony następnie w bardziej wartościową postać octanu rozpuszczalnego w acetonie. Wymaga to zwykle wprowadzenia

wody do masy poddawanej reakcji, aby nadmiar bezwodnika octowego przeprowadzić w kwas octowy; wymaga prócz tego mieszania otrzymanej masy, dopóki octan błonnika nie nabierzeżądanego stopnia rozpuszczalności w acetonie, przyczem przypuszczalnie, octan błonnika staje się częściowo wodzianem. Przy takim sposobie zarówno lodowaty kwas octowy, jak i nadmiar bezwodnika octowego zostają rozcieńczone; powstaje rozcieńczony kwas octowy, który dla dalszego zużytkowania musi być zpowrotem doprowadzony do postaci lodowatego kwasu octowego. Koszt odzyskania kwasu octowego jest wysoki, i tem tłoczy się wysoki koszt octanu błonnika.

Podług niniejszego wynalazku błonnik lub jego pochodne, zostają acetylowane w kąpeli zawierającej płynny dwutlenek siarki zamiast lodowatego kwasu octowego. W ten sposób unika się rozcieńczania kwasu octowego i wynikającego stąd kosztownego odzyskiwania go, otrzymuje się zaś produkt o doskonałej jakości. Po usunięciu masy reakcyjnej z naczynia, w którym reakcja się odbywała, dwutlenek siarki ulatnia się w postaci gazu, można go więc z łatwością zebrać i doprowadzić zpowrotem do postaci płynnej.

Fakt ulatniania się gazu sprawia, że octan błonnika staje się względnie rozluźniony i porowaty, dzięki czemu łatwiej poddaje się myciu i dalszej obróbce.

Acetylowanie zgodnie z wynalazkiem dokonywa się przy pomocy kąpeli, zawierającej bezwodnik octowy lub inny czynnik acetylujący oraz dwutlenek siarki, najkorzystniej w postaci płynnej. Można przytem stosować również kwas siarkowy lub inny czynnik kondensujący. Przy acetylowaniu błonnika w środowisku dwutlenku siarki łatwiej jest dopilnować przebiegu reakcji i otrzymać produkt bardziej jednolity. Szczególna postać celulozy, z jaką ma się do czynienia, jej puszystość i właściwości fizyczne odgrywają mniejszą rolę, niż przy stosowaniu zwykłego sposobu z lodowatym kwasem octowym. Nawet mniej wartościowe rodzaje błonnika dają się bez trudu przerabiać i z łatwością unika się niedokładności przy acetylowaniu. Produkt reakcji staje się bardziej jednolity i bielszy oraz czystszy w kolorze niż dotychczas, przyczem, prawdopodobnie, następuje również w mniejszym stopniu rozszczepienie cząsteczek błonnika. Dalsze przetwory octanu błonnika jak przedza, błony i podobne wyroby mają większy stopień wytrzymałości z powodu większej spoistości produktu.

Aczkolwiek korzyści wynalazku wynikają z użycia płynnego dwutlenku siarki

zamiast lodowatego kwasu octowego, to jednak można osiągnąć te korzyści, stosując częściowo kwas octowy lub inny środek rozcieńczający, zmniejszając odpowiednio ilość dwutlenku siarki.

Poza tem można wykonać sposób według wynalazku tak, że stosuje się lodowaty kwas octowy łącznie z ketenem w celu otrzymania bezwodnika octowego, potrzebnego do acetylowania. Reakcję tę można dokonać w obecności błonnika, to znaczy, że kąpiel dla acetylowania może zawierać lodowaty kwas octowy, keten i dwutlenek siarki. W tym jednak wypadku lodowaty kwas octowy nie musi być w nadmiarze, a przynajmniej w niezbyt wielkim nadmiarze, w stosunku do ilości, potrzebnej dla wytworzenia wraz z ketenem niezbędnej ilości bezwodnika octowego. Dlatego też można uniknąć w masie reakcyjnej lodowatego kwasu octowego, któryby następnie musiał być rozcieńczony i na nowo stężony.

Jeżeli chodzi o otrzymanie octanu błonnika, rozpuszczalnego w chloroformie lub w mieszaninie chloroformu i alkoholu, przerywa się reakcję w chwili uzyskania pożądanego stopnia acetylacji. Jeśli chodzi o octan błonnika rozpuszczalny w acetonie, masa poddawana jest odpowiedniej dalszej obróbce w tem samym naczyniu. Płynny dwutlenek siarki służy i w tym wypadku jako dogodny środek rozcieńczający. Jako środek hydratyzujący, równocześnie dodawany, służy woda, rozcieńczony alkohol lub nawet sam alkohol. W dotychczas stosowanych sposobach znane jest dodawanie w tym celu kwasu octowego. Według niniejszego wynalazku jest to zbędne, natomiast należy wprowadzać dodatkową ilość płynnego dwutlenku siarki.

Znany jest sposób poddawania błonnika uprzednio hydratyzacji, a następnie acetylowaniu, w wyniku czego otrzymuje się produkt rozpuszczalny w acetonie. Ta-

ka sama zmiana przez odwrócenie zwykłej kolejności może być stosowana w stosunku do niniejszego wynalazku.

Do wykonania sposobu według niniejszego wynalazku używa się zamkniętego naczynia, wytrzymałego na określone ciśnienia. Temperatura i ciśnienie, przy których przeprowadza się acetylowanie, mogą być różne. Wskazane jest przeprowadzanie acetylowania przy temperaturze nie wyższej niż 30°C, a pożądane jest utrzymanie temperatury o wiele niższej. Acetylowanie może być dokonywane najkorzystniej przy temperaturze 17–18°C i przy ciśnieniu 1,8 kg na cm². Temperaturę należy utrzymywać na dostatecznie niskim poziomie tak, aby ciśnienie było niewiele wyższe od ciśnienia atmosfery.

Przykład. Zmieszano 200 g błonnika w postaci włókien lub innej, 720 cm³ 95% bezwodnika octowego, 3400 cm³ płynnego dwutlenku siarki i 5 g stężonego kwasu siarkowego.

Jeśli materiał wyjściowy stanowi błonnik, to otrzymuje się octan błonnika rozpuszczalny w chloroformie. Acetylowanie może być również tak przeprowadzone, że otrzyma się octan błonnika rozpuszczalny w mieszaninie chloroformu z alkoholem.

Po dostatecznym acetylowaniu błonnika lub jego pochodnych można otworzyć naczynie, w którym odbywa się reakcja, i opróżnić jego zawartość, najkorzystniej w taki sposób, aby dwutlenek siarki mógł się gwałtownie rozprężyć i wydzielić jako gaz, wskutek czego octan błonnika stanie się puszysty i porowaty. Jeśli otrzymany został octan błonnika w postaci rozpuszczalnej w chloroformie lub w mieszaninie chloroformu z alkoholem, to jest zwykle pożądane poddanie go w dalszym ciągu hydratyacji w tem samym naczyniu, z tym samym środkiem reakcyjnym i z tym samym katalizatorem. Przy dodawaniu środka hydratyzującego, najlepiej wody lub wody z alkoholem, należy mieszaninę energicznie mieszać

w celu osiągnięcia szybkiego i równomiernego rozdziału tego środka w mieszaninie. Mieszaninę wprowadza się następnie w ruch, dopóki octan błonnika nie osiągnie żadanego stopnia rozpuszczalności w acetonie. Można to osiągnąć w ciągu 18 do 24 godzin lub w dłuższym czasie, w zależności od temperatury i innych warunków. Hydratyzowanie może być z łatwością przeprowadzone drogą wstrząsania przy temperaturze około 67–70°C, lub nieco niżej. Naogół, produkt otrzymuje się najlepszy wówczas, gdy hydratyzacja dokonywa się przy możliwie najniższej temperaturze.

Masę reakcyjną zanurza się wówczas w wodzie lub poprostu rozpyla w odpowiedniej atmosferze.

Wynalazek niniejszy nie ogranicza się do użycia bezwodnika octowego, gdyż znane są i inne środki do acetylowania, jak np. chlorek acetylu. Poza tem bezwodnik octowy można otrzymać w czasie reakcji przez oddziaływanie ketenu na lodowaty kwas octowy, zwłaszcza, że keten jest tanim produktem. Wynik ten można z powodzeniem osiągnąć, wprowadzając keten do lodowatego kwasu octowego rozpuszczonego w płynnym dwutlenku siarki. Płyn taki staje się doskonałym środkiem do acetylowania, zwłaszcza przez dodanie odpowiedniej ilości kwasu siarkowego lub innego środka kondensującego. Można również spowodować reakcję między ketenem i lodowatym kwasem octowym przed dodaniem ich do błonnika, lub też można reakcję tę wywołać w obecności błonnika i otrzymać bezwodnik octowy, przyczem kwas siarkowy dodaje się do kwasu octowego zaraz lub podczas dogodnej fazy reakcji.

Wynalazek niniejszy nie ogranicza się również do użycia kwasu siarkowego jako środka kondensującego lub katalizatora, ponieważ znane są również liczne inne środki, jak np. chlorek cynku, kwas fosfo-

rowy, siarczan dwumetylowy, z których każdy może być użyty z płynnym dwutlenkiem siarki do acetylowania lub hydratyzowania lub do obu czynności razem.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania octanu błonnika, przy którym stosuje się środek do acetylowania i środek rozcieńczający, z katalizatorem lub bez, znamienny tem, że jako środek rozcieńczający stosuje się dwutlenek siarki, najkorzystniej w postaci płynnej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-

ny tem, że hydratyzowanie odbywa się również w obecności płynnego dwutlenku siarki.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że płyn do acetylowania składa się z lodowatego kwasu octowego, ketenu i płynnego dwutlenku siarki, przyczem ilość lodowatego kwasu octowego odpowiada w zasadzie tylko tej ilości, jaka jest potrzebna dla wytwarzania bezwodnika octowego.

U. S. Industrial Alcohol Co.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.