



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 222 603 A1

4(51) C 08 F 8/28
C 08 F 210/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F / 261 446 4

(22) 30.03.84

(44) 22.05.85

(71) VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD

(72) Heublein, Günther, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Meißner, Harald, Dr. Dipl.-Chem.; Marschner, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Latzusch, Otto, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Vinylbenzal-But-1-encopolymeren

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Vinylbenzal-But-1-encopolymeren, die durch direkte Acetalisierung von Vinylalkohol-But-1-encopolymeren, mit But-1-enanteile von 6 bis 15 Mol%, mit Benzaldehyd in Gegenwart von starken Mineralsäuren als einheitliche, ungefropfte Polymere gewonnen werden. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Acetalisierung mit Benzaldehyd erst bei der Temperatur durchgeführt wird, bei welcher, in Abhängigkeit vom But-1-engehalt im Copolymeren, der Polyvinyl-But-1-enalkohol die wässrige Lösung schwach zu trüben beginnt.

1

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Vinylbenzal-But-1-encopolymeren

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Vinylbenzal-But-1-encopolymeren, die durch direkte Acetalisierung von Vinylalkohol-But-1-encopolymeren, welche But-1-enanteile von 6 bis 15 Mol% enthalten, mit Benzaldehyd in Gegenwart von starken Mineralsäuren als einheitliche, ungepfropfte Polymere gewonnen werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bereits bekannt, daß Polyvinylbutyrale oder Polyvinylacetale in unterschiedlicher Zusammensetzung nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden können.

So ist es möglich, Polyvinylacetale in einem Zweistufenprozeß durch Kondensation von in Wasser gelöstem Polyvinylalkohol mit einem Aldehyd bei Anwesenheit eines sauren Katalysators zu gewinnen. (JA-PS 2815-73; DT-AS 2.365.005)

Als Katalysatoren werden hierbei Säuren oder Salze eingesetzt. Geeignete saure Katalysatoren sind beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure. Die Kondensation wird dabei so durchgeführt, daß der Aldehyd kontinuierlich oder chargenweise dem in Wasser gelösten Polyvinylalkohol zugeführt wird. Die Abtrennung des in Wasser unlöslichen Endproduktes erfolgt nach herkömmlichen Verfahren mittels Zentrifugieren oder Dekantieren. Durch mehrmaliges Waschen wird die als Katalysator eingesetzte Säure entfernt. Die Neutralisation der Säure und die Entfernung des gelösten Salzes durch einen mehrstufigen Waschprozeß werden ebenfalls beschrieben. Zur Verbesserung des Ausfällprozesses und der Weiterverarbeitung des gewonnenen Polyvinylacetals sind Verfahren bekannt, in denen oberflächenaktive Substanzen zur Reaktionsmischung gegeben werden. Damit wird ein feinkörniges Produkt gewonnen, das sich ohne Temperaturbelastung schnell trocknen läßt und ohne Rückstände in Alkanolen löst. (GB-PS 873.263; DT-OS 2.838.025).

Es ist weiterhin bekannt, daß bei Einhaltung eines bestimmten Temperaturprogramms ein Polyvinylbutyral mit einem sehr engen und gleichmäßigen Teilchendurchmesser anfällt. (DT-PS 1.745.756; DT-AS 2.365.005). Die Temperaturführung wird dabei so gestaltet, daß in der ersten Reaktionsstufe die Zuführung des Aldehyds bei einer Temperatur erfolgt, die mindestens um 5 K höher liegt als in der zweiten Stufe. Weiterhin wird in der zweiten Stufe erst der Acetalisierungsgrad erreicht, bei dem das Produkt ausfällt, was auf eine gezielte Aldehydzuführung in beiden Stufen zurückzuführen ist.

Modifizierte Polyvinylalkohole, die unterschiedliche Maleinkonzentrationen enthalten, lassen sich in der wässrigen Phase mit Butyraldehyd zu modifizierten Polyvinylacetalen umsetzen. JA-PS 57177.005.

Durch Vermischen von kristallinen Poly-alpha-olefinen mit Polyvinylacetalen lassen sich polymere Blends herstellen, die zur Faserherstellung genutzt werden. (US-PS 3.102.869).

Desweiteren ist es möglich, Ethylenvinylacetatcopolymere mit den unterschiedlichsten reaktiven Komponenten zu pfropfen. Als Komponenten eignen sich Acrylnitril, Styrol und Aldehyde. (DT-OS 2.215.588).

Die nach diesen Verfahren synthetisierten Polyvinylacetale werden zum überwiegenden Teil als Polyvinylbutyral hergestellt oder als Blend verarbeitet. Eine direkte Acetalisierung von verseiften Polyvinylalkohol-But-1-en-copolymeren wird nicht beschrieben.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein Vinylbenzal-But-1-en-copolymeres herzustellen, das keine vernetzten Polymeranteile enthält und in organischen Lösungsmitteln ohne gelartige Rückstände vollständig ohne Trübung in Lösung gebracht werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die technische Aufgabe

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Vinylbenzal-But-1-encopolymeren zu entwickeln, das es gestattet, nach einem diskontinuierlichen Verfahren unter katalytischen Bedingungen Vinylbenzal-copolymere gemäß dem Ziel der Erfindung zu entwickeln.

Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß eine 5 bis 15%-ige wässrige Polyvinylalkohol-But-1-enlösung mit Benzaldehyd in Gegenwart von starken Mineralsäuren in einem Reaktionsgefäß unter starkem Rühren bei einer bestimmten Temperatur umgesetzt wird. Überraschend jedoch wurde festgestellt, daß die Acetalisierung mit Benzaldehyd bei einer Temperatur abläuft, bei welcher, in Abhängigkeit vom But-1-engehalt im Copolymeren, der Polyvinyl-But-1-enalkohol die wässrige Lösung schwach trübt. Bei dieser Temperatur wird der Benzaldehyd vollständig und in sehr kurzer Zeit zudosiert. Die Acetalisierung verläuft mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit. Die sekretierten, sehr feinteiligen Vinylalkohol-But-1-encopolymereteilchen setzen sich mit dem Benzaldehyd vollständig um.

Nach diesem Verfahrensprinzip verkleben nicht die Polymereteilchen und sie bleiben als sekretierte Partikel bestehen. Selbst in der Aushärtephase ist kein Verklumpen zu beobachten. Nach der Isolierung des Vinylbenzal-But-1-enco-

polymeren steht ein Produkt zur Verfügung, welches sich in Alkanole und Ketone vollständig und ohne Vergelungsanteile löst.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem 3 Liter Reaktor mit stufenlosregelbarem Antrieb werden 125 g Vinylalkohol-But-1-encopolymeres, mit einem But-1-enanteil von 6,7 Mol%, 2100 ml Wasser eingetragen und unter kräftigem Rühren gelöst. Nach dem vollständigen Lösen werden zu dieser Lösung 3,4 ml konzentrierte Salzsäure zugegeben. Bei Raumtemperatur erfolgt die Zugabe von 135 g Benzaldehyd. Nach kurzer Zeit beginnt das sich bildende Vinylbenzal-But-1-encopolymere auszufallen. Mit fortschreitender Acetalisierung klumpen die Teilchen zu größeren Gebilden zusammen. Damit läuft die Acetalisierung nur unvollständig in der äußeren Zone der großen Teilchen ab. In der Aushärtephase verstärkt sich die Bildung von sehr großen Polymerteilchen. Die Produkte sind unvollständig unter Vergelung in Alkanolen löslich.

Beispiel 2

In einem 5 Liter Reaktor mit stufenlosregelbarem Antrieb werden 225 g Vinylalkohol-But-1-encopolymeres, mit einem But-1-enanteil von 11,2 Mol%, in 4000 ml Wasser unter kräftigem Rühren vollständig gelöst. Nach der vollständigen Lösung werden 3,9 ml konzentrierte Salzsäure zugegeben. Nunmehr wird die Lösung langsam erwärmt. Mit einsetzender Trübung der Polymerlösung wird mit der Aceta-

lisierung begonnen. 186 g frisch destillierter Benzaldehyd werden zügig zu der Polyvinylalkohollösung zuchargiert. Es bilden sich sehr feine Vinylbenzal-But-1-encopolymer-
teilchen, die als sekrete Teilchen bestehen bleiben. Während der Aushärtung ist kein Verklumpen zu beobachten. Das Vinylbenzal-But-1-encopolymere ist vollständig in Alkanolen löslich.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von Vinylbenzal-But-1-encopolymeren, die durch direkte Acetalisierung von Vinylalkohol-But-1-encopolymeren, mit But-1-enanteile von 6 bis 15 Mol%, mit Benzaldehyd in Gegenwart von starken Mineralsäuren als einheitliche, ungepfropfte Polymere gewonnen werden, gekennzeichnet dadurch, daß die Acetalisierung mit Benzaldehyd erst bei der Temperatur durchgeführt wird, bei welcher, in Abhängigkeit vom But-1-engehalt im Copolymeren, der Polyvinyl-But-1-enalkohol die wässrige Lösung schwach zu trüben beginnt.