



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

207277

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 17 04 79

(21) (PV 2591-79)

(40) Zverejnené 29 08 80

(45) Vydané 01 11 82

(51) Int. Cl.³.
C 08 F116/06

(75)

Autor vynálezu

SIKORAI ŠTEFAN ing.,
WARADZÍN WALTER ing. CSc., ŠALA,
ŠPAČEK FRANTIŠEK ing. GALANTA a
JÓZSA LUDOVÍT ing., ŠALA

(54) Spôsob hydrolýzy polyvinylacetátu

Vynález sa týka spôsobu hydrolýzy roztokového polyvinylacetátu na polyvinylalkohol.

Vzhľadom k tomu, že polyvinylalkohol sa nedá pripravovať priamo polymerizáciou jeho príslušného monoméru, je do súčasnosti známa a pre výrobu použiteľná výhradne hydrolýza polyvinylesterov, najčastejšie polyvinylacetátu.

Roztok polyvinylacetátu o sušine približne 20 % hmotnostných sa hydrolýzuje v miešanom reaktore pri teplotách 20 až 70 °C v prítomnosti katalyzátorov a regulátorov. Po skončení hydrolýzy sa získava suspenzia polyvinylalkoholu, ktorá sa ďalej separuje, premýva a po opätovnej separácii suší na práškový produkt. Okrem toho pri tomto spôsobe dochádza k poklesu molekulovej hmotnosti makromolekuly, v dôsledku čoho dochádza k značnému hmotovému úbytku produktu vzhľadom k hmote východzej suroviny, pričom vzniká metylacetát, ktorý má obmedzené použitie a vyžaduje najčastejšie následné spracovanie, majú doteraz známe spôsoby viacero nevýhod. V prvom rade ide o pomerne nízke počiatočné koncentrácie polyméru v roztokoch pre hydrolýzu maximálne do 30 % hmotnostných, čo si vyžaduje zariadenia o veľkých objemoch a teda zvýšené nároky na investície a energie. V ďalšom je to pomerne vysoká viskozita týchto roztokov, ale hlavne fáza gelového efektu, pri ktorej dochádza až k násobnému nárastu

pôvodnej viskozity, čo značne obmedzuje zväčšovanie objemu aparátov a celé zariadenie musí byť mechanicky a energeticky dimenzované vzhľadom na tento stav. Pretože v podstate ide o autokatalytickú reakciu, je uskutočnenie takejto operácie náročné, hlavne z hľadiska regulácie a rovnomernej kvality získaného produktu. V súčasnosti známe spôsoby kladú značné nároky na náväzné operácie ako separácia, sušenie produktu, kde vznikajú okrem technických problémov pri transporte suspenzie aj najväčšie straty na surovinách.

Uvedené nedostatky odstraňuje spôsob hydrolýzy polyvinylacetátu z jeho roztokov v organických rozpúšťadlách v prítomnosti regulátorov stupňa zmydelnenia, alebo bez nich, účinkom hydrolýzneho katalyzátora takým spôsobom, že sa zmes reakčných zložiek upraví do vrstvy o hrúbke 0,2 až 5 mm a/alebo guľových častí o priemere 0,2 až 5 mm a reakcia sa nechá uskutočňovať v prostredí pár rozpúšťadla prítomného v reakčnej zmesi.

Uskutočnením hydrolýzy s vylúčením, v tomto procese doteraz všeobecne používaného miešania reagujúcej hmoty, sa dosiahlo priaznivých výsledkov, tak z hľadiska priebehu reakcie, ako aj z hľadiska kvality výsledného produktu. Výhody takéhoto postupu sú nesporné už aj z toho hľadiska, že sa odstráni energeticky a technologicky

207 277

najnáročnejšie stupne výroby polyvinylalkoholu, hydrolýza v miešacom reaktore a následná separácia. Vyšší účinok spočíva v rovnomernej kvalite získaného produktu, pričom v zrovnaní s doteraz známymi spôsobmi nevznikajú žiadne straty na hmotu. Získaný produkt má rovnomernú sklovitú štruktúru a veľmi dobre sa suspenduje a rozpúšťa vo vode, čo je dôležité z hľadiska požiadaviek jeho ďalšieho využitia. Spôsob sa dá jednoducho uskutočniť kontinuálne a je nenáročný aj z hľadiska potrebného merania a regulácie.

Príklad 1

Násada na zmydelnenie sa pripraví zriedením 150 g roztokového polyvinylacetátu o zložení: sušina 49,9 % hmot., obsah nezreagovaného monoméru 0,93 % hmot., č. kyslosti 0,08 mg KOH/g, obsah vlhkosti 0,26 % hmot. a molekulová hmotnosť hmotnostná (Mw) stanovená rozptylom svetla 179 000 s 225 g metanolu. Obsah vody v násade po zriedení bol 0,66 % hmotn. Do násady sa za intenzívneho miešania pridá 11,36 g vody. Množstvo pridávanej vody m v gramoch, alebo kilogramoch sa vypočíta podľa vzorca

$$m = h (0,00185 s - 0,01 v)$$

n – celková hmotnosť násady v jednotkách m

s – sušina v % hmot.

v – je vlhkosť násady v percentách

Katalyzátorom je lúh sodný v množstve 2,9 g, ktorý sa pridá vo forme metanolickeho roztoku o koncentrácii 10 g NaOH/100 ml MeOH.

Po pridaní lúhu sa zmes homogenizuje ešte 5 min a potom sa nadávkuje na pás do vrstvy o hrúbke 5 mm. Pás sa nachádza v zariadení s metanolovou atmosférou pri teplote 40 °C. Počas reakcie dochádza k oddeľovaniu matečných lúhov od vytvoreného polyvinylalkoholového filmu. Celková zdržná doba filmu na tomto páse bola 1 hodina. Vznikajúci film polyvinylalkoholu mal po usušení nasledovné kvalitatívne parametre:

sušina: 98,6 % hmot.

viskozita 4 % vod. rozt.	7,53 mPas
číslo kyslosti	0 mg KOH/g
číslo zmydelnenia	103,27 mg KOH/g
vodivosť 4 % vod. rozt.	113,0 μS/cm
obsah nezhydrolyzovaných acetátových skupín	11,00 % hmot.

Rozsah hodnôt jednotlivých kvalitatívnych parametrov pre 5 paralelne pripravovaných várokov nevybočil z rozsahu hodnôt jednotlivých parametrov vyžadovaných pre tento typ polyvinylalkoholu.

Príklad 2

Násada na zmydelnenie sa pripraví zriedením 150 g roztokového polyvinylacetátu o zložení: sušina 28,6 %, obsah nezreagovaného monoméru 0,38 % hmot., č. kyslosti 0,14 mg KOH/g, obsah vlhkosti 0,38 % hmot. a molekulová hmotnosť hmotnostná (Mw) stanovená rozptylom svetla 530 000 s 276 g metanolu. Obsah vody v násade po zriedení bol 0,48 % hmotn. Do násady sa za energického miešania pridá 5,87 g vody. Katalyzátorom je lúh sodný v množstve 2,5 g, ktorý sa pridá vo forme metanolickeho roztoku o koncentrácii 10 g NaOH/100 ml MeOH. Ďalší postup je zhodný s postupom uvedeným v príklade 1.

Získaný polyvinylalkohol mal nasledovné kvalitatívne parametre:

sušina:	98,6 % hmot.
viskozita 4% vod. rozt.	7,53 mPas
číslo kyslosti	0 Mg KOH/g
vodivosť 4% vod. rozt.	113,0 μS/cm
obsah nezhydrolyzovaných acetátových skupín	11,0 % hmot.

Použitie vynálezu spadá hlavne do oblasti chemického priemyslu pri výrobe polyvinylalkoholu ako suroviny pre výrobu polyvinylacetátových latexov, alebo medziproduktu pre prípravu ďalších polyvinylových derivátov a ďalšie aplikácie.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob hydrolýzy polyvinylacetátu z jeho roztokov v organických rozpúšťadlách v prítomnosti regulátorov stupňa zmydelnenia, alebo bez nich, účinkom katalyzátorov, vyznačujúci sa tým, že sa

zmes reakčných zložiek upraví do vrstvy o hrúbke 0,2 až 5 mm a/alebo guľových častí o priemere 0,2 až 5 mm a reakcia sa nechá uskutočňovať v prostredí pár rozpúšťadla prítomného v reakčnej zmesi.