

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

70 648

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 39b⁴, 27/18

Zgłoszono: 14.04.1971 (P. 147 521)

Pierwszeństwo: _____

MKP C08f 27/18

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 03.06.1974

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Danuta Kopytowska, Halina Pietkiewicz, Józef Procukiewicz,
Feliksa Majewska, Marek Kucharski, Krystyna Janicka

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania kopolimeru alkoholu winylowego z poliwinylacetalem

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kopolimeru alkoholu winylowego z poliwinylacetalem.

Polialkohol winylowy jest polimerem rozpuszczalnym w wodzie. Własność ta jest w szeregu wypadkach niekorzystnym zjawiskiem, bowiem ogranicza jego zastosowanie. Z tego względu stosuje się szereg metod nadawania nierozpuszczalności temu polimerowi jak: blokowanie grup hydroksylowych aldehydami lub innymi związkami łatwo reagującymi z grupami hydroksylowymi (izocyjaniany i in.) napromieniowywanie oraz cały szereg innych zabiegów. Acetalowanie lub inne metody stosowane dla uzyskania nierozpuszczalnego polialkoholu stosowane są po otrzymaniu już gotowego handlowego polimeru. Wymaga to szeregu dodatkowych operacji, jak rozpuszczanie polialkoholu w wodzie, podgrzewanie, dodanie dodatkowo roztworu kwasu, roztworu aldehydu, wygrzewanie, wytrącanie, przemycanie, wirowanie oraz suszenie.

Otrzymywanie tego kopolimeru sposobem wg wynalazku odbywa się w procesie znacznie prostszym i polega na tym, że polimeryzację octanu winylu prowadzoną w obecności nadtlenków organicznych lub innych inicjatorów polimeryzacji oraz metanolu lub etanolu, przeznaczonego do zmydlenia do polialkoholu nie doprowadza się do końca, tylko zatrzymuje na określonym etapie np. 50% konwersji. Potem dodaje się kolejno metanol lub etanol w ilości od 100–300% do octanu winylu do rozcieńczania oraz kwas siarkowy lub inny do przeprowadzenia hydrolizy w ilości 1–15% w przeliczeniu na octan winylu. Hydrolizę prowadzi się 6–10 godzin. Następuje reakcja zmydlenia polioctanu winylu do polialkoholu, natomiast nieprzereagowany octan winylu w środowisku kwaśnym, przechodzi w aldehyd octowy i acetaluje część grup hydroksylowych. Regulując stopień przereagowania octanu winylu w trakcie polimeryzacji otrzymuje się polimer o regulowanym stosunku grup hydroksylowych, acetalowych i octanowych. Stopień przereagowania octanu winylu kontroluje się najkorzystniej refraktometrycznie. Kopolimer otrzymuje się w postaci od 10–25% alkoholowego roztworu (metanol, etanol i inne). Tak otrzymany kopolimer jest nierozpuszczalny w wodzie, posiada jednak podwyższoną hydrofilowość w stosunku do innych polimerów.

Sorpcja pary wodnej wynosi od 14–25% w zależności od ilości grup hydroksylowych i acetalowych. W takiej postaci 10–25%-go roztworu metanolowego lub etanolowego może być zastosowany jako składnik włókien syntetycznych do otrzymywania syntetycznego papieru i innych tworzyw. Można go również wylewać w postaci

folii. Można też wytrącić go w postaci proszku i przerabiać jako termoplast i stosować np. do celów medycznych. Dla wyrobów gdzie wymagana jest elastyczność, można stosować wszystkie zmiękczacze, stosowane do zmiękczenia polialkoholu winylu, a więc: gliceryna, glikole, CaCl_2 wodę w ilościach 10–50%.

P r z y k ł a d: Do kwasoodpornego lub emaliowanego reaktora z mieszadłem kotwicznym o 60 obr/min zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną, załadowuje się kolejno 100 litrów octanu, 17 litrów metanolu oraz rozpuszczony w ok. 1 litrze octanu winylu 0,3 kg nadtlenu benzoilu. Zawartość reaktora podgrzewa się stopniowo około 45 minut do 60°C . W tej temperaturze zauważa się we wzorniku pod chłodnicą zwrotną intensywny spływ refluksu, a po upływie około 1–2 godzin masa reakcyjna zaczyna gęstnieć. Wówczas pobiera się próbkę i kontroluje współczynnik załamania światła. Jeżeli gęstnienie masy reakcyjnej przebiega dość intensywnie (co można stwierdzić wizualnie przez wzornik w reaktorze) następne kolejne próbki na refrakcję pobiera się co 10 minut, jeżeli masa gęstnieje powoli częstotliwość tę można zmniejszyć. Kontrola refraktometryczna jest tu jedynie możliwa do zastosowania z uwagi na konieczność szybkiego oznaczenia. W momencie kiedy współczynnik załamania światła (badany na refraktomerze Abbego lub innym, w temperaturze 25°C osiągnie 1,4160 - polimeryzację zatrzymuje się przez dodanie do reaktora 100 litrów metanolu o temperaturze otoczenia.

Poliocetan rozpuszcza się w temperaturze 50°C w metanolu około 2 godzin po czym dodaje się jeszcze 120 litrów metanolu, ochładza do 40°C , a następnie dodaje 3,3 kg stężonego kwasu siarkowego. Masę reakcyjną ogrzewa się ponownie do 60°C i prowadzi hydrolizę przez 8 godzin. Otrzymuje się klarowny 10%-wy roztwór kopolimeru w metanolu i w powstałym w czasie reakcji octanie metylu.

Kopolimer ten może być zastosowany w postaci roztworu jak też może być wytrącany w wodzie, przemyty w wodzie i wysuszony. Jeżeli ma być stosowany w postaci roztworu, gdzie kwaśne środowisko jest przeszkodą, należy go zneutralizować 1% metanolem roztworem wodorotlenku sodu lub potasu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania kopolimeru alkoholu winylowego z poliwinylacetalem poprzez polimeryzację rozpuszczalnikową octanu winylu w roztworze metanolu lub etanolu w obecności organicznych nadtlenuków lub innych inicjatorów polimeryzacji, a następnie zmydlenie metodą hydrolizy kwaśnej za pomocą kwasów nieorganicznych jak siarkowy, solny lub fosforowy i acetylację powstającego polialkoholu, **znamienny tym**, że polimeryzację octanu winylu zatrzymuje się na etapie 5–60% konwersji najkorzystniej 50%, po czym do masy reakcyjnej dodaje się metanol lub etanol (zawierający 1–5% wody) w ilości 100–300% w stosunku do ilości octanu winylu oraz kwas nieorganiczny korzystnie siarkowy, solny lub fosforowy w ilości 1–15% w stosunku do ilości octanu winylu po czym masę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze 20 – 100°C przez 4–20 godzin powodując hydrolizę oraz częściową acetylację powstającego poliwinylalkoholu.