

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 285 984 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 F 116/06
C 08 F 16/06
C 08 F 8/12

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 08 F / 334 356 I

(22) 08.11.89

(44) 10.01.91

(71) siehe (73)

(72) Gärtner, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Krahnert, Lutz, Dr. Dipl.-Chem.; Frank, Sabine, Dipl.-Chem.; Fischer, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Walter, Ulf-Jürgen, Dr. Dipl.-Chem., DD

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

(54) **Verfahren zur alkalischen Umesterung von Polyvinylacetat aus konzentrierten Lösungen**

(55) Polyvinylacetat; Polyvinylalkohol; Lösung, konzentriert; semibatch-Verfahren; Umesterung; Restacetatgehalt; Viskosität; Gelphase; Katalysatorkonzentration

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur alkalischen Umesterung von Polyvinylacetat aus konzentrierten Lösungen nach dem semibatch-Verfahren zu Polyvinylalkohol mit Restacetatgehalten von 0,5 bis 20 g Acetat/100 Polyvinylalkohol, bei dem die Viskositäten in der Gelphase in bis zu 40%igen Lösungen niedriger als bei diskontinuierlichen Verfahren sind. Erfindungsgemäß wird die Katalysatorkonzentration, bezogen auf die in den Reaktionsraum eingebrachte Polyvinylacetatmenge im Verlauf der Umesterung ständig auf den durch den zu erreichenden Restacetatgehalt notwendigen Endwert gesteigert.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur alkalischen Umesterung von Polyvinylacetat aus konzentrierten Lösungen nach dem Semibatch-Verfahren zu Polyvinylalkohol mit Restacetatgehalten von 0,5 bis 20 g Acetat/100 g Polyvinylalkohol, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorkonzentration, bezogen auf die in den Reaktionsraum eingebrachte Polyvinylacetatmenge, im Verlauf der Umesterung ständig bis auf den durch den zu erreichenden Restacetatgehalt notwendigen Endwert gesteigert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Dosierbeginn von Polyvinylacetat- und Katalysatorlösung zeitlich versetzt ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyvinylacetatlösung 0,2 bis 1 g Wasser/100 g Polyvinylacetat enthält.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyvinylalkohol durch alkalische Alkoholyse von Polyvinylacetat nach der Semibatch-Methode.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Polyvinylalkohol wird als technisches Produkt zur Herstellung von Polyvinylalkoholfasern und als Hilfsmittel bei der Herstellung von Dispersionen fester Stoffe (Polymere, Kaolin) verwendet. Die unterschiedlichen Anwendungsgebiete erfordern ein breites Sortiment von Typen, die sich u. a. im Restacetatgehalt unterscheiden.

Die Herstellung von Polyvinylalkohol durch säure- oder alkalikatalysierte Umesterung eines Polyvinylesters, wie z. B. Polyvinylacetat, in einem Alkohol, wie z. B. Methanol, ist allgemein bekannt. Für kleine Herstellungskapazitäten hat sich das diskontinuierliche Verfahren durchgesetzt, bei dem die Umesterung aus 15- bis 20%iger Polyvinylacetatlösung heraus durchgeführt wird. Einer Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute beim diskontinuierlichen Verfahren sind enge Grenzen gesetzt, da die im Verlauf der Umesterungsreaktion auftretende Gelphase mit ihrer hohen Viskosität die Konzentration der zum Einsatz kommenden Polyvinylacetatlösung auf etwa 20% begrenzt.

Zur Vermeidung dieses Mangels und zur Verarbeitung auch höherer Konzentrationen von Polyvinylacetatlösungen wurden einige technische Vorschläge zur kontinuierlichen Gestaltung des Prozesses gemacht. Diese Vorschläge lassen sich in zwei Gruppen einteilen, nämlich in die Gruppe, die den hohen Viskositäten durch entsprechende technische Ausrüstungen begegnet (Verwendung von Schneckenmaschinen oder Bandreaktoren), und in die Gruppe, die eine hohe Viskosität durch eine geeignete Verfahrensgestaltung vermeidet.

So schlägt die DE-AS 1 002 527 vor, die Herstellung von Polyvinylalkohol unter vollständiger oder fast vollständiger Vermeidung der Bildung eines viskosen Gels während der Alkoholysestufe dadurch vorzunehmen, daß die Umsetzung beim Siedepunkt der Reaktionsmischung durchgeführt und die Zugabegeschwindigkeit des Polyvinylesters in die vorgelegte Lösung des Katalysators so bemessen wird, daß die Konzentration des Polyvinylesters niemals mehr als 1 g/100 g der Reaktionsmischung beträgt. Der Nachteil des vorgeschlagenen Verfahrens besteht darin, daß nur Produkte mit sehr geringem Restacetatgehalt hergestellt werden können und bei der Semibatch-Variante eine Verfärbung des Polyvinylalkohols auftritt.

Das in der DE-AS 1 206 158 beschriebene Verfahren ist gegenüber der in der DE-AS 1 002 527 beschriebenen Variante dadurch unterscheiden, daß die Zugabe des Polyvinylesters nicht kontinuierlich, sondern intermittierend erfolgt. Auf diese Weise wird ein anderes Kornspektrum erhalten.

Die vorstehend dargestellten Verfahren sind ursprünglich für eine vollkontinuierliche Arbeitsweise konzipiert worden, sie sind jedoch auch zum Betrieb nach der Semibatch-Methode geeignet. Unter Semibatch-Methode wird in diesem Zusammenhang verstanden, daß die Katalysatorlösung vorgelegt wird und die Polyvinylesterlösung im Verlauf des Prozesses bis zur Füllung des Reaktors zudosiert wird. Die genannten Verfahrensvorschläge liefern aber in allen Fällen Polyvinylalkohol, der nahezu keine Acetatgruppen mehr enthält. Insbesondere der Einsatz als Dispersionshilfsmittel verlangt aber einen Polyvinylalkohol, der einen Restacetatgehalt von 10 bis 15 g Acetat/100 g PVAL besitzt.

Eine Reduzierung der Viskosität der Gelphase wird auch, wie z. B. in der DE-AS 1 025 624 beschrieben, durch den Zusatz entsprechend unpolarer Lösemittel während der Umesterung erreicht; jedoch sind in Zusammenarbeit mit der Wiederaufarbeitung der anfallenden Lösemittelgemische erhebliche apparative und Energieaufwendungen nötig.

Die DD-PS 271 520 schlägt vor, den Viskositätsanstieg während der Umesterung durch den Zusatz von speziellen Polyvinylacetatdispersionen und/oder Polyvinylalkohollösungen zu verringern. Nachteilig ist hier die Verwendung von in bezug auf das Grundverfahren fremden Bestandteilen, insbesondere von speziellen Dispersionen, die hergestellt, gelagert und chargiert werden müssen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Verbesserung der Raum-Zeit-Ausbeute bei der Herstellung von Polyvinylalkohol durch alkalische Umesterung von Polyvinylacetat in methanolischer Lösung.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das Semibatch-Verfahren zur Herstellung von Polyvinylalkohol dahingehend zu verbessern, daß Produkte in einem weiten Bereich des Restacetatgehaltes aus bis zu 40%igen Lösungen bei Viskositäten in der Gelphase, die die des diskontinuierlichen Verfahrens unterschreiten, hergestellt werden können.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Katalysatorkonzentration, bezogen auf das in den Reaktor eingebrachte Polyvinylacetat, im Prozeßverlauf der Umesterung ständig bis zu einem den gewünschten Restacetatgehalt bestimmenden Endwert gesteigert wird. Gegebenenfalls kann die Umesterung in Gegenwart von 0,7 bis 1 g Wasser/100 g eingesetzten Polyvinylacetats erfolgen.

Ausgangsprodukt ist eine methanolische Polyvinylacetatlösung, deren Massekonzentration zwischen 20 und 40% betragen kann.

Während beim diskontinuierlichen Verfahren die zugesetzte Katalysatormenge (Natriumhydroxid oder -methylat) über die gesamte Zeit der Umesterung konstant bleibt, wird beim erfindungsgemäßen Verfahren die Konzentration des Katalysators (bezogen auf die bereits in den Umesterungsreaktor eingebrachte Polyvinylacetatmenge) in Abhängigkeit von der Zeit bis zu einem vorgegebenen Endwert gesteigert. Zweckmäßig wird diese Konzentrationssteigerung dadurch realisiert, daß bei gleichbleibender Dosiergeschwindigkeit über der Zeit der Start der Dosierung von Polyvinylacetat- und Katalysatorlösung zeitversetzt erfolgt.

Die Zeitdifferenz zwischen dem Start der Dosierung der Polyvinylacetatlösung und dem Start der Katalysatorlösung bestimmt den Zeitverlauf der Konzentrationsänderung des Katalysators im Umesterungsgemisch, das sich im Reaktor befindet.

Zweckmäßig ist es, die zur Umesterung vorgesehene Polyvinylacetatlösung im Verlauf von $\frac{3}{4}$ bis 2 Stunden in den Umesterungsreaktor zu pumpen (Einlaufzeit) und den Start der Dosierung des Katalysators nach einer Zeitdifferenz von 10 bis 55% der Einlaufzeit der Polyvinylacetatlösung vorzusehen. Diese die Steigerung der Katalysatorkonzentration während der Umesterung bestimmende Zeitdifferenz zwischen Start der Dosierung der Polyvinylacetat- und der Katalysatorlösung beeinflusst die im Verlauf der Umesterung auftretende Viskositätsänderung und Körnung des entstehenden Polyvinylalkohols in der Weise, daß mit steigender Zeitdifferenz die maximale Viskosität im Umesterungsreaktor und die Körnung des entstehenden Polyvinylalkohols ansteigt.

Die Steigerung der Katalysatorkonzentration im Umesterungsreaktor über der Zeit, die durch den zeitversetzten Dosierbeginn von Polyvinylacetat- und Katalysatorlösung erreicht wird, erbringt eine Senkung der während der Umesterungsreaktion auftretenden maximalen Viskosität der Reaktionsmischung, die beim Einsatz einer 30%igen Polyvinylacetatlösung nur noch etwa 20% der beim diskontinuierlichen mit 20%iger Polyvinylacetatlösung auftretenden beträgt. Dadurch wird es möglich, mit dem neuen Umesterungsverfahren Polyvinylacetatlösungen mit einer Massekonzentration bis zu 40% zur Umesterung einzusetzen und gleichzeitig die Mischeinrichtungen wesentlich schwächer auszulegen bzw. den Reaktor zu vergrößern.

Eine weitere Senkung der Viskosität des Reaktionsgemisches und zugleich eine für die Aufarbeitung unter Umständen günstige Beeinflussung der Kornstruktur (Vergrößerung) kann erreicht werden, wenn die zur Umesterung eingesetzte

Polyvinylacetatlösung 0,2 bis 1 g Wasser/100 g Polyvinylacetat enthält.

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist nicht allein die Menge zugesetzten Wassers (bezogen auf Polyvinylacetat) wichtig, sondern das Verhältnis $\frac{C_{H_2O}}{C_{Katalysator}}$ im Reaktionsgemisch. Dieses wird in Abhängigkeit von der Reaktionszeit nicht konstant gehalten, sondern sinkt mit fortschreitender (seit dem Start der Dosierung vergangener) Zeit ab.

Als Katalysator für die Umesterung des Polyvinylacetats werden Alkalihydroxide oder -alkoholate in Methanol oder in Methanol/Wasser-Gemischen gelöst verwendet.

Der Restacetatgehalt des entstehenden Polyvinylalkohols kann durch Verwendung unterschiedlicher Konzentrationen an Katalysator gesteuert werden. Dabei zeigt das vorgeschlagene Verfahren gegenüber dem diskontinuierlichen Verfahren bei Verwendung hoher Katalysatorkonzentrationen den zusätzlichen Vorteil, daß ohne weiteres Restacetatgehalte < 1 g Acetat/100 g PVAL erreicht werden, die bei Anwendung des diskontinuierlichen Verfahrens nur sehr schwierig zu erhalten sind.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert:

In den Ausführungsbeispielen ist unter „Polyvinylacetatlösung“ immer eine Lösung von Polyvinylacetat ($\bar{M}_{Vak} = 160\,000$) in Methanol zu verstehen. Die besonderen Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens zeigen sich insbesondere beim Einsatz sehr hochmolekularen Polyvinylacetats.

Die Umesterungsreaktion wird bei 50°C in einem Rührkessel durchgeführt, der mit einem Heizmantel und Meßeinrichtungen für die Innentemperatur ausgerüstet ist. Der eingesetzte Rührer ist ein Ankerrührer mit mehreren Querverstrebungen. Das Rührwerk ist so ausgelegt, daß aus der Stromaufnahme auf die Viskosität in der Reaktionsmasse geschlossen werden kann. Die Viskositätsangabe erfolgt darum als relatives Maß, bezogen auf die Stromaufnahme im Falle der diskontinuierlichen Herstellung (Beispiel 1).

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel, diskontinuierliche Herstellung von teilverseiftem Polyvinylalkohol)

In den obigen Rührreaktor werden 500 Masseteile methanolische Polyvinylacetatlösung (Feststoffgehalt 20,1%) gegeben und nach Aufheizen auf 50°C werden 1,5 Teile einer 10%igen methanolischen Natronlauge zugesetzt. 40 Minuten nach Reaktionsbeginn tritt die Gelphase ein.

Die Stromaufnahme des Rührwerks entspricht bei der maximalen Viskosität während der Gelphase 100%.

40 Minuten nach Beendigung der Gelphase wird die Reaktion mit Eisessig abgestoppt. Der Inhalt des Rührkessels wird abgekühlt und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Nach Aufarbeitung und Trocknung werden 41 Masseteile Polyvinylalkohol mit einem Restacetatgehalt von 12,6 g Acetat/100 g PVAL erhalten.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel, diskontinuierliche Herstellung von vollverseiftem Polyvinylalkohol)

In den vorstehend genannten Rührreaktor werden 500 Masseteile methanolische Polyvinylacetatlösung (Feststoffgehalt 20,1%) gegeben und nach Aufheizen auf 50°C werden 0,7 Masseteile einer 10%igen methanolischen Natronlauge zugesetzt. 60 bis 90 Minuten nach Reaktionsbeginn tritt die Gelphase ein. Die Stromaufnahme des Rührwerks beträgt zu diesem Zeitpunkt 89%. 60 Minuten nach Durchlaufen der Gelphase werden 15 Masseteile einer 1%igen methanolischen Natronlauge zugesetzt und die

Reaktion 150 Minuten weitergeführt. Nach dieser Zeit wird der Kesselinhalt abgekühlt und in üblicher Weise aufgearbeitet. Nach Aufarbeitung und Trocknung werden 40 Masseteile Polyvinylalkohol mit einem Restacetatgehalt von 0,81 g Acetat/100 g PVAL erhalten.

Beispiel 3 (Herstellung von teilverseiftem Polyvinylalkohol)

In den vorstehend beschriebenen Rührkessel werden 500 Masseteile einer 29,4%igen Polyvinylacetatlösung, die auf 50°C vortemperiert ist und 0,27 g Wasser/100 g PVAC enthält, im Verlauf von 90 Minuten gleichmäßig eindosiert. 15 Minuten nach dem Start der Dosierung der Polyvinylacetatlösung beginnt die Zugabe von 16 Teilen 1%iger methanolischer Natronlauge, die gleichfalls innerhalb von 90 Minuten in den Rührkessel dosiert werden. Die Viskositätssteigerung beträgt in bezug auf die Stromaufnahme des Rührwerkes maximal 14%. Die Reaktion wird noch 60 Minuten nach Beendigung der Dosierung des Katalysators weitergeführt. Dann wird mit Eisessig abgestoppt, abgekühlt und in üblicher Weise aufgearbeitet. Nach Aufarbeitung und Trocknung werden 55 Masseteile Polyvinylalkohol mit einem Restacetatgehalt von 12,2 g Acetat/100 g PVAL erhalten.

Beispiel 4 (Herstellung von teilverseiftem Polyvinylalkohol)

In den beschriebenen Rührreaktor werden 500 Masseteile einer auf 50°C vortemperierten Polyvinylacetatlösung (Massekonzentration 28,4%, Wassergehalt 0,6 g/100 g PVAC) im Verlauf von 90 Minuten eindosiert. 15 Minuten nach dem Start der Dosierung des Lösungspolymerisats beginnt die Dosierung der Katalysatorlösung, von der 14 Masseteile (2%ige methanolische Natronlauge) ebenfalls innerhalb von 90 Minuten in den Rührreaktor eindosiert werden. Die maximale Viskosität entspricht in bezug auf die Stromaufnahme des Rührwerkes 21%. Nach Beendigung der Dosierung wird noch 60 Minuten lang nachgerührt, mit Eisessig abgestoppt und nach Abkühlung in üblicher Weise aufgearbeitet. Nach Aufarbeitung und Trocknung werden 53 Masseteile Polyvinylalkohol mit einem Restacetatgehalt von 9,5 g Acetat/100 g PVAL erhalten.

Beispiel 5 (Herstellung von vollverseiftem Polyvinylalkohol)

In den vorstehend beschriebenen Rührreaktor werden 700 Gewichtsteile einer auf 50°C vortemperierten Polyvinylacetatlösung (Massekonzentration 30,3%, Wassergehalt $\leq 0,1$ g/100 g PVAC) innerhalb von 90 Minuten eindosiert. 30 Minuten nach Beginn der Dosierung des Lösungspolymerisats beginnt die Dosierung der Katalysatorlösung (5%ige methanolische Natronlauge), von der 30 Masseteile innerhalb von 90 Minuten eindosiert werden. Die maximale Viskosität während der Reaktion entspricht hinsichtlich der Stromaufnahme des Rührwerkes 11%.

Nach Beendigung der Dosierung der Katalysatorlösung werden noch 60 Minuten bei 50°C nachgerührt, abgekühlt, dann in üblicher Weise aufgearbeitet.

Es werden 107 Masseteile Polyvinylalkohol mit einem Restacetatgehalt von 0,85 g Acetat/100 g PVAL erhalten.

Beispiel 6 (Herstellung von teilverseiftem Polyvinylalkohol aus Polyvinylacetat hoher Molmasse)

In den vorstehend beschriebenen Rührreaktor werden 500 Masseteile einer auf 50°C vortemperierten Polyvinylacetatlösung ($\bar{M}_{visk} = 400000$, Konzentration 30,2 g PVAC/100 g Lösung, Wassergehalt 0,3 g Wasser/100 g Polyvinylacetat) im Verlauf von 60 Minuten eindosiert. 5 Minuten nach dem Start der Dosierung des Lösungspolymerisats beginnt die Dosierung der Katalysatorlösung, von der 12 Masseteile (2%ige methanolische Natronlauge) ebenfalls innerhalb von 60 Minuten in den Rührreaktor eindosiert werden. Die maximale Viskosität entspricht in bezug auf die Stromaufnahme des Rührwerkes 63%. Nach Beendigung der Dosierung wird noch 60 Minuten nachgerührt, mit Eisessig abgestoppt und nach Abkühlung in üblicher Weise aufgearbeitet. Nach Aufarbeitung und Trocknung werden 54 Masseteile Polyvinylalkohol mit einem Restacetatgehalt von 10,5 g Acetat/100 g PVAL erhalten.

Führt man die vorstehend beschriebene Umesterung mit einer 20%igen Polyvinylacetatlösung ($\bar{M}_{visk} = 400000$) entsprechend Beispiel 1 durch, so läßt sich der Reaktor infolge der auftretenden Viskosität nicht mehr rühren.

Beispiel 7 (Herstellung von teilverseiftem Polyvinylalkohol)

In den vorstehend beschriebenen Rührreaktor werden 500 Masseteile einer auf 50°C vortemperierten Polyvinylacetatlösung (Konzentration 40,1 g PVAC/100 g Lösung, Wassergehalt 0,3 g Wasser/100 g Polyvinylacetat) im Verlauf von 90 Minuten eindosiert. 12 Minuten nach dem Start der Dosierung des Lösungspolymerisats beginnt die Zugabe von 23 Masseteilen einer 1%igen methanolischen NaOH, die ebenfalls innerhalb von 90 Minuten in den Rührkessel eindosiert werden. Die maximale Viskosität entspricht in bezug auf die Stromaufnahme des Rührwerkes 62%.

Nach Beendigung der Dosierung wird noch 60 Minuten nachgerührt, dann mit Eisessig abgestoppt und nach Abkühlung in üblicher Weise aufgearbeitet. Nach Aufarbeitung und Trocknung werden 73 Masseteile Polyvinylalkohol mit einem Restacetatgehalt von 13,1 g Acetat/100 g PVAL erhalten.