



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 222 883 A1

4(51) C 08 F 8/28

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 F / 262 095 2	(22)	19.04.83	(44)	29.05.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD
(72)	Marschner, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Krause, Angelika, Dipl.-Chem.; Döring, Eva, Dipl.-Chem., DD

(54)	Verfahren zur Herstellung von plastifizierbaren Polyvinylacetalen
------	---

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von plastifizierbaren Polyvinylacetalen, die durch die Reaktion von Polyvinylalkohollösungen mit Aldehyden in Gegenwart starker Mineralsäuren gewonnen werden. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß der Polyvinylalkohol in Gegenwart eines wasserlöslichen alkoxylierten Alkylphenols im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den eingesetzten Polyvinylalkohol, umgesetzt wird. Der Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß durch die Verwendung von wasserlöslichen alkoxylierten Alkylphenolen, die während der Acetalisierung als Stabilisator wirken und im Finalprodukt eine Weichmachung bewirken, in einem Verfahrensschritt plastifizierbare Polyvinylacetale hergestellt werden können.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von plastifizierbaren Polyvinylacetalen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von plastifizierbaren Polyvinylacetalen, die durch Acetalisierung von Polyvinylalkohol mit Aldehyd in wässriger Phase unter Verwendung von homogenen Katalysatoren gewonnen werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Herstellung von Polyvinylacetalen gibt es die unterschiedlichsten Herstellungsverfahren.

Nach den bekanntesten Verfahren wird der zu acetalisierende Polyvinylalkohol in Wasser gelöst und in Gegenwart von starken Mineralsäuren oder deren Salzen mit Butyraldehyd umgesetzt.

Die Acetalisierung kann in den unterschiedlichsten Temperaturbereichen durchgeführt werden. Dabei ist es üblich, besonders zu Beginn der Reaktion tiefe Temperaturen um 276 bis 278 °K einzustellen.

Um einen sehr engen und gleichmäßigen Teilchendurchmesser zu erzielen, wird in DT-PS 17 45 756 und DT-AS 23 65 005 ein Temperaturprogramm in zwei Verfahrensstufen geschützt, wodurch kompakte Polyvinylbutyrale gewonnen werden. Als geeignete saure Katalysatoren werden konzentrierte Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure eingesetzt. 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. Durch mehrmaliges Waschen wird die als Katalysator eingesetzte Säure entfernt.

Transparente Polyvinylbutyrale werden erhalten, wenn als Katalysatorsystem ein Gemisch aus Salzsäure und Natriumperchlorat zur Anwendung gelangt. Die nach diesem Verfahren hergestellten Polyvinylbutyrale zeichnen sich durch eine hohe Wärmestabilität aus (JA-PS 57 195 706).

Copolymere von Polyvinylbutyralen werden synthetisiert durch die Umsetzung von Polyvinylalkoholen mit Butyraldehyd und Paraldehyd, wobei als Katalysator 35 %-ige Salzsäure zur Anwendung gelangt (JA-PS 58 01 766).

In DT-OS 15 45 141 ist ein Verfahren beschrieben, in dem als Katalysator eine Alkylsulfonsäure vom Typ $R-SO_3H$ verwendet wird, wobei R ein Kohlenstoffrest mit einer mittleren Kettenlänge von 15 C-Atomen bedeutet. Der Zusatz dieser Verbindung wirkt gleichzeitig als Katalysator und als Stabilisator für die entstehenden Polymerpartikel.

Zur Herstellung von granulierten Polyvinylbutyralen dient eine Überkonzentration von Polyvinylalkohol als Eigenstabilisator (DT-PS 17 45 756).

Durch den Zusatz von Alkylsulfonaten als Stabilisator für die Polyvinylbutyralherstellung sind nur Produkte für die Lackindustrie herstellbar, da das eingesetzte Tensid als oberflächenaktives Agens wirkt (JA-PS 41 434-65).

Zur Herstellung von offenporigen Formkörpern aus Polyvinylbutyralen werden wasserlösliche Verbindungen vom Alkanoltyp zugesetzt (DT-AS 24 10 848).

Hitzebeständige Polyvinylacetale werden dadurch gewonnen, daß zum Reaktionsmedium cyclische Verbindungen mit Hydrocarbongruppierungen zugefügt werden. Die Reaktion wird im Temperaturbereich von 263 bis 324 °K durchgeführt (JA-PS 76-47093).

Die nach den beschriebenen Verfahren hergestellten Produkte haben den Nachteil, daß ihnen bei der Weiterverarbeitung Zusatzstoffe zugegeben werden müssen, um sie entsprechend dem angestrebten Verwendungszweck plastifizierbar zu machen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, plastifizierbare Polyvinylacetale zu gewinnen, die ohne zusätzliche Weichmacherzugabe verarbeitbar sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Die technische Aufgabe

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von plastifizierbaren Polyvinylacetalen durch Acetalisierung von Polyvinylalkohol mit Aldehyden in wässriger Lösung in Gegenwart von starken

Mineralsäuren als Katalysatoren zu entwickeln, welches die Erreichung der in der Zielstellung formulierten Anforderungen möglich macht.

- Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß eine 5 bis 20 %-ige Lösung eines Polyvinylalkohols, der einen Polymerisationsgrad von 200 bis 4.000 aufweist und weitere hydrophile bzw. hydrophobe Gruppierungen enthalten kann, mit Aldehyd, bestehend aus 1 bis 8 C-Atomen, in einem Konzentrationsbereich von 10 bis 100 Gew.%, bezogen auf den eingesetzten Polyvinylalkohol, unter Anwesenheit von 1 bis 20 Gew.% einer starken Mineralsäure als Katalysator und einem wasserlöslichen alkoxylierten Alkylphenol in einem Konzentrationsbereich von 0,1 bis 20 Gew.%, bezogen auf den eingesetzten Polyvinylalkohol, im Temperaturbereich von 275 bis 368 °K unter Rühren so umgesetzt wird, daß sich plastifizierbare Polyvinylacetale bilden.

Der Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß durch die Verwendung von wasserlöslichen alkoxylierten Alkylphenolen, die während der Acetalisierung als Stabilisator wirken und im Finalprodukt eine Weichmachung bewirken, in einem Verfahrensschritt plastifizierbare Polyvinylacetale hergestellt werden können.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 - Vergleichsbeispiel

In 1.000 g entsalztem Wasser werden 190 g Polyvinylalkohol mit einem Polymerisationsgrad von 1.700 gelöst und bei einer Raumtemperatur von 294 °K unter intensivem Rühren mit 3 Gew.% konzentrierter Salzsäure, bezogen auf den eingesetzten Polyvinylalkohol und 65 Gew.% Butyraldehyd versetzt.

Das Polyvinylbutyral wurde abgetrennt, mit Wasser mehrmals gewaschen und getrocknet. Nach der Trocknung ist das Produkt spröde und nicht plastifizierbar.

Beispiel 2

In 2.400 g entsalztem Wasser werden 210 g Polyvinylalkohol mit einem Polymerisationsgrad von 1.400 gelöst und bei einer Raumtemperatur von 289 °K unter intensivem Rühren mit 2,7 Gew.% konzentrierter Salzsäure, bezogen auf den eingesetzten Polyvinylalkohol und 95 Gew.% Butyraldehyd, bezogen auf den eingesetzten Polyvinylalkohol, versetzt.

Zu der Polyvinylalkohollösung werden vor der Acetalisierung mit Butyraldehyd 1,5 Gew.% eines mit 15 Ethylenoxideinheiten umgesetzten Nonylphenols zugesetzt.

Nach Abschluß der Acetalisierung fällt ein plastifizierbares Polyvinylbutyral an, welches nach der Trocknung sofort verarbeitbar ist.

Beispiel 3

In 1.000 g entsalztem Wasser werden 150 g Polyvinylalkohol mit einem Polymerisationsgrad von 900 gelöst und bei einer Raumtemperatur von 290 °K unter intensivem Rühren mit 5 Gew.% konzentrierter Salzsäure, bezogen auf den eingesetzten Polyvinylalkohol und 85 Gew.% Acetaldehyd versetzt. Zu der Polyvinylalkohollösung werden vor der Acetalisierung 0,8 Gew.% eines mit 12 Ethylenoxideinheiten umgesetzten Nonylphenols zugesetzt.

Nach Abschluß der Acetalisierung fällt ein plastifizierbares Polyvinylacetal an, welches nach der Trocknung sofort verarbeitbar ist.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von plastifizierbaren Polyvinylacetalen durch Acetalisierung von Polyvinylalkohol mit Aldehyden in wässriger Lösung unter Anwesenheit von starken Mineralsäuren als Katalysatoren, gekennzeichnet dadurch, daß die Umsetzung in Gegenwart eines wasserlöslichen alkoxylierten Alkylphenols im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 20 Gew.%, bezogen auf den Polyvinylalkohol, erfolgt.