DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

# PATENTSCHRIFT

(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 216 030 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

3(51) C 08 F 8/28

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F / 252 132 2 (22) 20.06.83 (44) 28.11.84

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

(72) Marschner, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Krause, Angelika, Dipl.-Chem.; Krahnert, Lutz, Dr. Dipl.-Chem.; Mey, Eva-Maria, Dipl.-Chem.; Metzner, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Klodt, Rolf-Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Mehl, Irmgard; Simmich, Gotthard, Dipl.-Chem.; Kreißl, Siegfried, Dr. Dipl.-Chem., DD

## (54) Verfahren zur Herstellung von modifizierten Polymeren

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von modifizierten Polymeren einheitlicher Zusammensetzung mit vier unterschiedlichen funktionellen Gruppierungen, von denen mindestens eine Gruppierung hydrophilen Charakter trägt. Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß eine 5- bis 20%ige Lösung eines Polymeren mit linearer und/oder teilweise verzweigter –C–C-Grundkette mit Hydroxyl-, Acetat- und Carbonsäureestergruppierungen, die blockartig oder statistisch verteilt sind, einen Polymerisationsgrad von 200 bis 4 000 aufweist, mit einem gesättigten oder ungesättigten Aldehyd, bestehend aus 1 bis 8 C-Atomen, im Konzentrationsbereich von 1 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Polymere, in Gegenwart von 5 bis 80 Gew.-% eines durch Alkaliionen teilweise blockierten sauren Ionenaustauschers im Temperaturbereich von 273 bis 343 °K so umgesetzt wird, daß sich ein modifiziertes Polymeres mit 97,8 bis 17,5 Mol.-% Hydroxylgruppen, 0,5 bis 12,5 Mol.-% Acetatgruppen, 0,2 bis 5,0 Mol.-% Carbonsäureestergruppen und 1,5 bis 70,0 Mol.-% Acetalgruppen bildet.

ISSN 0433-6461

9 Seiten

Titel der Erfindung

**Verfahren zur Herstellung von modifizierten Polymeren**

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von modifizierten Polymeren einheitlicher Zusammensetzung mit vier unterschiedlichen funktionellen Gruppierungen, von denen mindestens eine Gruppierung hydrophilen Charakter trägt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bereits bekannt, modifizierte Polyvinylalkohole durch die Copolymerisation von Vinylacetat mit Acrylsäureestern und anschließender Verseifung herzustellen. In DT-PS 2 308 151 wird die Synthese von Copolymeren auf der Basis von Vinylacetat mit ungesättigten Carbonsäureestern beschrieben.

Die Copolimerisation wird als Substanzpolymerisation ausgeführt, wobei unterschiedliche Konzentrationen an Acrylsäureestern eingesetzt werden können. Die hergestellten Copolymere lassen sich unter Verwendung von alkalischen oder sauren Katalysatoren zu den entsprechenden Copolymeren des Polyvinylalkohols verseifen.

Weiterhin ist bekannt, daß Polyvinylacetale in einem Zweistufenprozeß durch Kondensation von in Wasser gelöstem Polyvinylalkohol mit einem Aldehyd unter Anwesenheit eines sauren Katalysators gewonnen werden können (JA-PS 2815-73, DT-AS 2 365 005). Als Katalysatoren werden hierbei Säuren oder Salze eingesetzt, die die Acetalisierung bewirken. 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 Polyvinylacetal 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 Grad höher liegt als die in der zweiten Stufe. Weiterhin wird in der zweiten Stufe der Acetalisierungsgrad erreicht, bei dem das Produkt ausfällt, was auf eine gezielte Aldehydzuführung in beiden Stufen zurückzuführen ist.

In der US-PS 2 422 754 wird die Herstellung eines Polyvinylacetals mit einer gleichmäßigen Kornverteilung dargelegt, indem unter intensivem Rühren bei einer Temperatur von 313 bis 363 °K die Polyvinylalkohollösung und der Aldehyd gleichmäßig in das Reaktionsgefäß eingeführt werden.

In der JA-PS 17 064-64 werden Kondensationsprodukte des Polyvinylalkohols mit einem Aldehyd beschrieben, wobei als Katalysator ein Ionenaustauscher vom $H^+$ - Typ eingesetzt wurde.

Die nach den dargelegten Verfahren hergestellten Produkte haben den Nachteil, daß sie eine zu geringe Grenzflächenaktivität aufweisen und entweder in Wasser in einem weiten Temperaturbereich teilweise löslich oder vollkommen unlöslich sind. Für bestimmte Anwendungsgebiete ist es jedoch von Interesse, Polymere mit grenzflächenaktiven

Eigenschaften zu erhalten, die, unabhängig von der Temperatur, sowohl im organischen Medium als auch in Wasser löslich oder zumindest partiellöslich sind. Für ein solches Verhalten stellt die Temperatur, bei der in wäßriger klarer Lösung eine Trübung eintritt, ein Maß dar.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, modifizierte Polymere einheitlicher Zusammensetzung mit vier unterschiedlichen funktionellen Gruppierungen zu erhalten, von denen mindestens eine Gruppierung hydrophilen Charakter trägt, die grenzflächenaktive Eigenschaften besitzen und deren wäßrige Lösungen im Temperaturbereich von 278 bis 368 °K einen definierten Trübungspunkt aufweisen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Die technische Aufgabe

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von modifizierten Polymeren zu entwickeln, das es gestattet, durch heterogene Katalyse, Polymere gemäß dem Ziel zu erhalten.

- Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß eine 5 bis 20 %-ige Lösung eines Polymeren mit linearer und/oder

teilweise verzweigter -C-C- Grundkette mit Hydroxyl-, Acetat- und Carbonsäureestergruppierungen, die blockartig oder statistisch verteilt sind, einen Polymerisationsgrad von 200 bis 4.000 aufweist, mit einem gesättigten oder ungesättigten Aldehyd, bestehend aus 1 bis 8 C-Atomen, im Konzentrationsbereich von 1 bis 35 Gew%, bezogen auf das eingesetzte Polymere, in Gegenwart von 5 bis 80 Gew% eines durch Alkaliionen teilweise blockierten sauren Ionenaustauschers im Temperaturbereich von 273 bis 343 °K zu einem modifizierten Polymeren mit 97,8 bis 17,5 Mol% Hydroxylgruppen, 0,5 bis 12,5 Mol% Acetatgruppen, 0,2 bis 5,0 Mol% Carbonsäureestergruppen und 1,5 bis 70,0 Mol% Acetalgruppen umgesetzt wird.

Der Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß ein modifiziertes Polymeres mit grenzflächenaktiven Eigenschaften entsteht, das zur thermischen Dehydratisierung befähigt und durch einen Trübungspunkt charakterisiert ist.
Ein weiterer Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß nach Abtrennung des heterogenen Katalysators das hergestellte Produkt ohne Aufarbeitung sofort eingesetzt werden kann. Ein Wasch- oder Neutralisationsprozeß ist ist nicht erforderlich. Der teilweise blockierte saure Ionenaustauscher ist ohne Regenerierung mehrfach einsetzbar.

Anwendungsbeispiele

Beispiel 1

100 g Polyvinylalkohol (Polymerisationsgrad 2.000) wird in 1.000 g Wasser gelöst und bei einer Temperatur von 275 °K

unter Anwesenheit von 15 Gew% konzentrierter Salzsäure, bezogen auf den eingesetzten Polyvinylalkohol, unter intensivem Rühren mit 90 g Butyraldehyd versetzt. Nach weiterem Rühren trübt sich die Lösung und es beginnt ein Ausfällen des gebildeten Acetals.
Das gebildete Polymere zeigt keine grenzflächenaktiven Eigenschaften und besitzt keinen charakteristischen Trübungspunkt.

Beispiel 2

110 g modifizierter Polyvinylalkohol, der 1,0 Mol% Carbonsäureestergruppen, 3,0 Mol% Acetatgruppen und 96,0 Mol% Hydroxylgruppen enthält und einen Polymerisationsgrad von 1.300 hat, wird in 1.100 g Wasser gelöst und mit 0,2 g Butyraldehyd bei einer Temperatur von 283 °K in Gegenwart von 30 g eines teilweise blockierten Ionenaustauschers unter intensivem Rühren 3 Stunden umgesetzt.
Das Polymere ist in Wasser unbegrenzt löslich. Es zeigt eine Grenzflächenspannung [1] von 12,3 $N/cm^2 \cdot 10^{-5}$. Ein Trübungspunkt der Polymerlösung konnte nich gemessen werden.

Beispiel 3

110 g modifizierter Polyvinylalkohol, der 2,0 Mol% Carbonsäureestergruppen, 0,5 Mol% Acetatgruppen und 97,5 Mol% Hydroxylgruppen enthält und einen Polymerisationsgrad von 700 hat, wird in 1.100 g Wasser gelöst und mit 4 g Acetaldehyd bei einer Temperatur von 300 °K in Gegenwart von 40 g eines teilweise blockierten Ionenaustauschers unter intensivem Rühren in 6 Stunden umgesetzt.

Das Polymere ist zu 3,5 Mol% acetalisiert und liegt als wäßrige Lösung vor. Es zeigt eine Grenzflächenspannung [1] von 9,0 $N/cm^{\omega}$. $10^{-5}$ und wird durch einen Trübungspunkt von 327 °K charakterisiert.

[1] Die Messung der Grenzflächenspannung erfolgt jeweils unter Standardbedingungen mit einer 0,2 %-igen wäßrigen Lösung gegen Trichloräthylen.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von modifizierten Polymeren einheitlicher Zusammensetzung mit vier unterschiedlichen funktionellen Gruppierungen, von denen mindestens eine Gruppierung hydrophilen Charakter trägt, gekennzeichnet dadurch, daß eine 5 bis 20 %-ige Lösung eines Polymeren mit linearer und/oder teilweise verzweigter -C-C- Grundkette mit Hydroxyl-, Acetat- und Carbonsäureestergruppierungen, die blockartig oder statistisch verteilt sind, einen Polymerisationsgrad von 200 bis 4.000 aufweist, mit einem gesättigten oder ungesättigten Aldehyd, bestehend aus 1 bis 8 C-Atomen, im Konzentrationsbereich von 1 bis 35 Gew%, bezogen auf das eingesetzte Polymere, in Gegenwart von 5 bis 80 Gew% eines durch Alkalionen teilweise blockierten sauren Ionenaustauschers im Temperaturbereich von 273 bis 343 °K zu einem modifizierten Polymeren mit 97,8 bis 17,5 Mol% Hydroxylgruppen, 0,5 bis 12,5 Mol% Acetatgruppen, 0,2 bis 5,0 Mol% Carbonsäureestergruppen und 1,5 bis 70,0 Mol% Acetalgruppen umgesetzt wird.