

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a poliacetatului de vinil destinat utilizării
în obținerea unui alcool polivinilic cu rol de agent secundar de suspensie în polimerizarea
3 și copolimerizarea clorurii de vinil în suspensie.

Alcoolii polivinilici cu rol de agent de suspensie secundar în procesul de polimerizare
5 și copolimerizare a clorurii de vinil în suspensie se obțin prin alcooliza poliacetaților de vinil
cu mase moleculare cuprinse între 15000 și 50000.

7 Este cunoscută obținerea poliacetatului de vinil prin polimerizarea acetatului de vinil
în masă, în soluție, în suspensie, în emulsie sau prin procedee hibride de polimerizare în
9 masă și în soluție. Astfel, se cunoaște un procedeu pentru polimerizarea acetatului de vinil
în soluție metanolică, în prezența unui catalizator ales dintre compușii peroxidici și compușii
11 azo, la temperatura de reflux a amestecului de reacție, brevet **US 3278505**. Conform acestui
procedeu, monomerul, metanolul și catalizatorul sunt amestecate în zona de preîncălzire la
13 50...60°C, după care sunt transferate în două zone de polimerizare legate în serie. O parte
din efluentul fiecărei zone de polimerizare se recirculă.

15 Este cunoscută polimerizarea acetatului de vinil în alcoolii alifatici C_1 - C_{20} sau esteri
ai acestor alcooli cu acizi carboxilici alifatici C_1 - C_{20} , la temperaturi de 20...90°C, în prezența
17 peroxidicarbonaților alifatici sub formă de soluție într-o hidrocarbură, brevet **US 3547860**.

Se cunoaște, de asemenea, un procedeu de polimerizare radicalică a acetatului de
19 vinil în alcoolii saturați monohidroxic C_1 - C_{13} , în care se lucrează cu rapoarte molare
monomer/solvent de 80/20, la temperaturi între 60 și 80°C, în prezență de azoizobutironitril,
21 folosit în raport de 0,3% față de monomer, obținându-se o soluție de poliacetat de vinil de
aproximativ 80% concentrație, care se diluează până la o concentrație finală de 20%, brevet
23 **RO 106883**.

Se cunoaște un procedeu, brevet **US 3109837**, în care amestecul de monomer, sol-
25 vent și catalizator se introduc în zona de preîncălzire, apoi se trece în zona de polimerizare,
unde se lucrează la temperatura de reflux. Vaporii de solvent și gazele rezultate din
27 descompunerea catalizatorilor sunt folosiți pentru preîncălzirea amestecului de reacție.

Principalul dezavantaj al acestor procedee este lipsa unui control eficient al masei
29 moleculare a poliacetatului de vinil rezultat în procesul de polimerizare.

Se cunoaște un procedeu de polimerizare a acetatului de vinil în masă sau în
31 metanol, în prezența unor inițiatori radicalici ca peroxizi organici sau azoderivați și opțional,
în prezența unui compus cu rol de regulator de greutate moleculară, la temperaturi între 40
33 și 140°C, de preferință între 30 și 130°C, brevet **GB 1402949**.

Este cunoscut, de asemenea, un procedeu de obținere a poliacetatului de vinil, cu
35 fracționarea produsului final în funcție de masa moleculară, din brevetul **US 4923922**, prin
polimerizarea acetatului de vinil în soluție etanolică, la temperatura de reflux, la un raport
37 acetat de vinil/alcool cuprins în intervalul 0,3...0,7, în prezența unor inițiatori ca peroxid de
benzoil și dimiristil-peroxidicarbonat. În final, după răcire, la o temperatură sub 10°C, masa
39 de reacție se separă în două faze. Faza superioară, care conține poliacetat de vinil cu masă
moleculară joasă, se folosește pentru obținerea alcoolului polivinilic.

41 Principalul dezavantaj al acestui procedeu îl reprezintă operația de separare la
temperatură joasă a poliacetatului de vinil cu masă moleculară joasă, însoțită de pierderi de
43 poliacetat de vinil cu masă moleculară mare.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, așa cum reiese din descriere, constă
45 în realizarea unui procedeu de polimerizare în două faze, care să conducă la obținerea unui
poliacetat de vinil cu masă moleculară de 15 000-50 000, apt de utilizare ca materie primă
47 pentru obținerea unui agent secundar de suspensie în polimerizarea clorurii de vinil.

Procedeul conform invenției, de obținere a poliacetatului de vinil cu masă moleculară cuprinsă între 15000 și 50000, constă dintr-o primă fază în care se polimerizează acetat de vinil în masă, în prezență de 0,1...10%, de preferință 0,5...5% în greutate raportat la acetatul de vinil, agenți de reglare a masei moleculare aleși dintre aldehide alifatice inferioare C ₁ -C ₄ , în prezență de 0,01...3% , de preferință 0,05...0,5% în greutate față de acetatul de vinil, inițiatori radicalici aleși dintre diacilperoxizi, peroxiesteri sau compuși azo, la temperatura de reflux a mediului de reacție, până la o conversie de 50...60% a acetatului de vinil indicată de diferența între temperatura finală de reflux și temperatura inițială de reflux, iar într-o a doua fază, are loc continuarea polimerizării în soluție alcoolică, în prezența unor alcooli saturați monohidroxic C ₁ -C ₄ , de preferință metanol sau etanol, la temperatura de reflux a mediului de reacție, în prezență de 0,1...3%, de preferință 0,1...1% în greutate față de acetatul de vinil inițiatori de tip peroxidicarbonat, dozați pe tot parcursul reacției, polimerizarea fiind urmată de o perioadă de definitivare a reacției de 30...120 min.	1
Avantajele procedurii conform invenției:	
- folosirea unor utilaje tehnologice simple;	15
- asigură posibilitatea obținerii maselor moleculare dorite;	
- asigură conversii ridicate ale monomerului;	17
- obținerea unui poliacetat de vinil cu caracteristici fizico-chimice superioare și bine controlate;	19
- asigură obținerea unui produs de plecare excelent pentru sinteza unui alcool polivinilic cu masă moleculară controlată.	21
Cei mai potriviți agenți de reglare a masei moleculare s-au dovedit a fi aldehidele inferioare ca acetaldehida, propionaldehida, izobutiraldehida și <i>n</i> -butiraldehida.	23
Pentru treapta de polimerizare în masă se pot utiliza drept inițiatori diacilperoxizi, ca peroxid de lauroil, peroxid de decanoil, peroxid de benzoil, etc, peroxiesteri ca <i>t</i> -amilperoxi-neodecanoat, <i>t</i> -butilperoxineodecanoat, <i>t</i> -amil-peroxipivalat, <i>t</i> -butilperoxipivalat, <i>t</i> -amilperoxi-2-etilhexanoat, <i>t</i> -butilperoxi-2-etilhexanoat, etc. sau compuși azo ca azoizobutironitril sau 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitril).	25
Pentru treapta de polimerizare în soluție se preferă inițiatori de tip peroxidicarbonat ca <i>di</i> (<i>sec</i> -butil)peroxidicarbonat, <i>di</i> (2-etilhexil)peroxidicarbonat, dicitlohexilperoxidicarbonat, <i>di</i> (4- <i>t</i> -butilciclohexil)peroxidicarbonat, dimiristil-peroxidicarbonat sau dicetil-peroxidicarbonat.	27
În continuare, se dau două exemple nelimitative de realizare a procedurii conform invenției.	29
Exemplul 1. Un amestec format din 300 g acetat de vinil, 0,45 g peroxid de lauroil și 10,5 g acetaldehidă se încălzește la reflux, sub agitare, timp de 150 min, timp în care temperatura crește treptat. În momentul în care diferența între temperatura finală de reflux și temperatura inițială de reflux atinge 2,5°C se introduc 300 ml metanol și se continuă refluxarea și agitarea amestecului de reacție timp de două ore. În acest timp, în amestecul de reacție se dozează o soluție de 2 g dimiristilperoxidicarbonat în 20 ml acetat de metil. După definitivarea reacției sub agitare, la reflux, timp de 2 h se distilează o parte din solvent pentru eliminarea impurităților prezente în soluția de poliacetat de vinil. Se obține în final 480 g soluție de poliacetat de vinil în metanol cu un conținut de 62,5% polimer, cu masa moleculară medie de 23000. Conversia acetatului de vinil este de 99,6%.	31
Exemplul 2. Un amestec format din 250 g acetat de vinil, 0,6 g peroxid de lauroil și 10 g acetaldehidă se încălzește la reflux, sub agitare, timp de 190 min, timp în care temperatura crește treptat. În momentul în care diferența între temperatura finală de reflux și temperatura inițială de reflux atinge 2°C, se introduc 250 ml metanol și se continuă refluxarea și agitarea	33

amestecului de reacție timp de două ore. În acest timp în amestecul de reacție se dozează o soluție de 1,3 g di(4-~~terț~~-butilciclohexil)-peroxidicarbonat în 15 ml acetat de metil. După definitivarea reacției sub agitare, la reflux, timp de 2 h, se distilează o parte din solvent pentru eliminarea impurităților prezente în soluția de poliacetat de vinil. Se obțin, în final, 444 g soluție de poliacetat de vinil în metanol cu un conținut de 56,3% polimer, cu masa moleculară medie de 28900. Conversia acetatului de vinil este de 99,2%.

Revendicare

Procedeu de obținere a poliacetatului de vinil cu masă moleculară de 15000...50000, destinat obținerii de alcool polivinilic cu rol de agent secundar de suspensie, **caracterizat prin aceea că**, într-o primă fază, se polimerizează acetat de vinil în masă, în prezență de 0,1...10%, de preferință 0,5...5% în greutate raportat la acetatul de vinil, agenți de reglare a masei moleculare aleși dintre aldehide alifatic inferioare C₁-C₄, în prezență de 0,01...3%, de preferință 0,05...0,5% în greutate față de acetatul de vinil, inițiatori radicalici aleși dintre diacilperoxizi, peroxiesteri sau compuși azo, la temperatura de reflux a mediului de reacție, până la o conversie de 50...60% a acetatului de vinil indicată de diferența între temperatura finală de reflux și temperatura inițială de reflux, iar într-o a doua fază, are loc continuarea polimerizării în soluție alcoolică, în prezența unor alcooli saturați monohidroxic C₁-C₄, de preferință metanol sau etanol, la temperatura de reflux a mediului de reacție, în prezență de 0,1...3%, de preferință 0,1...1% în greutate față de acetatul de vinil, inițiatori de tip peroxidicarbonat, dozați pe tot parcursul reacției, polimerizarea fiind urmată de o perioadă de definitivare a reacției de 30...120 min.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci