

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 131803



(51) Int. Cl.² C 08 F 16/06

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(21) Patentsøknad nr.	2218/69
(22) Inngitt	29.05.69
(23) Løpedag	29.05.69
(41) Søknaden alment tilgjengelig fra	08.12.69
(44) Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt	28.04.75
(30) Prioritet begjært fra:	06.06.68 Forbundsrepubli- kken Tyskland, nr. P 17 70 580

-
- (71)(73) HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,
Postfach 80 03 20, 6230 Frankfurt (Main) 80,
Forbundsrepublikken Tyskland.
- (72) FRITZ, Hermann, Frankfurt/Main,
SORG, Fritz, Rüsselsheim/Main,
Forbundsrepublikken Tyskland.
- (74) Bryns Patentkontor A/S
- (54) Fremgangsmåte til fremstilling av modifiserte polyvinyl-
alkoholer.

Det er kjent å anvende polyvinylalkoholer til fremstilling av polymerisater i dispergert form og av denne anvendelse gjøres det i økende grad bruk. For fremstilling av polymerisatdispersjoner vinner ved siden av polyvinylalkoholene modifiserte polyvinylalkoholer stadig betydning. Modifiserte polyvinylalkoholer som er egnet for fremstilling av polymerisatdispersjoner er f.eks. delforsåpede polyvinylalkoholer med restacylinnhold på f.eks. 10 eller 25%, som med hensyn til deres kjemiske og fysiske stoffverdier, f.eks. oppløselighet i vann, viskositet av den vandige oppløsning, adskiller seg sterkt fra de tilsvarende fullforsåpede polyvinylalkoholer. Som modifiserte polyvinylalkoholer som er egnet for fremstilling av dispersjoner skal det videre nevnes slike produkter hvori f.eks. sulfo- og resp. eller aldehydgrupper ble innbygget.

131803

Med disse stoffer som virker som emulgatorer og beskyttelseskolloider og hindrer en sedimentering av den dispergerte fase, fåes emulsjoner og dispersjoner med utmerket stabilitet og spesielt verdifulle egenskaper.

Fremstillingen av de modifiserte polyvinylalkoholer, som inneholder aldehydgrupper, foregår vanligvis ved hjelp av sur katalysert alkoholyse av polyvinylesteren ved tilsetning av mindre mengder alifatiske aldehyder. Under alkoholysen i nærvær av alifatiske aldehyder finner det samtidig sted en acetalisering av polyvinylalkoholen. De modifiserte polyvinylalkoholers acetalinnhold ligger vanligvis mellom 1 og 10%.

Denne fremgangsmåten å fremstille de modifiserte polyvinylalkoholer med acetalinnhold inntil 10% ved sur katalytisk alkoholyse i nærvær av alifatiske aldehyder, er imidlertid teknisk meget omstendelig og har noen ulemper: Således kan det f.eks. bare anvendes fortynnede alkoholiske oppløsninger av polyvinylestrener. Dessuten krever den sure katalyserte alkoholyse meget lange reaksjonstider fra 15 til 25 timer.

Fra britisk patent nr. 791.316 er det kjent å behandle polyvinylalkohol med mindre mengder formaldehyd eller et dialdehyd, idet det finner sted en liten nettdannelse og den således behandlede polyvinylalkohol oppløser seg lett og uten agglomerering i vandige medier. De kjemiske og fysikalske egenskaper av polyvinylalkoholen forblir dermed omtrent uforandret. I motsetning til dette får man ved acetalisering av polyvinylalkohol med små mengder av et monoaldehyd med 2 - 4 C-atomer modifiserte polyvinylalkoholer, som anvendes ved fremstilling av polymerisatdispersjoner og gir disse spesielle fordelaktige egenskaper.

Oppfinnelsen vedrører altså en fremgangsmåte til fremstilling av vannoppløselige modifiserte polyvinylalkoholer med acetalinnhold inntil 10% ved omsetning av polyvinylalkohol med aldehyder i surt medium, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at det anvendes monoaldehyder som inneholder 2-4 C-atomer og at man gjennomfører omsetningen i heterogen fase med polyvinylalkohol foreliggende i suspendert form.

Hertil kan det anvendes polyvinylalkoholer med f.eks. K-verdier (ifølge Fikentscher) fra 30 til 90, som på enkel måte f.eks. ble fremstilt ved alkalisk katalysert alkoholyse av etter en suspensjons-(perle)-, blokk- eller oppløsningsmiddel-polymerisasjons-

fremgangsmåte dannet polyvinylester, f.eks. polyvinylacetat. De som utgangsprodukter anvendte polyvinylalkoholer kan enten danne fullforsåpede polyvinylestere eller slike vannoppløselige forsåpningsprodukter av polyvinylestere, som inneholder inntil 15%, fortrinnsvis inntil 12% av acylgrupper, spesielt acetylgrupper. Med disse polyvinylalkoholer fremstilles da ved tilsetning av egnede organiske oppløsningsmiddel, hvori polyvinylalkohol er uoppløselig, konsentrerte suspensjoner som inneholder inntil 50% polyvinylalkohol, fortrinnsvis 15 til 25%. Som organiske oppløsningsmidler anvendes f.eks. alkoholer eller alifatiske og aromatiske hydrokarboner, som metanol, etanol, pentan, heksan, benzen, toluen osv. Polyvinylalkoholens omsetning foregår i heterogen reaksjon med alifatiske aldehyder med 2 til 4 C-atomer. De anvendte aldehydmengder ligger vanligvis mellom 1 og 10%, fortrinnsvis imidlertid mellom 3 og 7%, referert til den anvendte polyvinylalkoholmengde. Som katalysatorer anvendes sterke syrer, som saltsyre, svovelsyre, oleum, perklorisyre, sulfonsyre, som anvendes i mengder fra 3 til 8%, fortrinnsvis 4 til 5%, referert til polyvinylalkoholen.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan gjennomføres ved temperaturer mellom 0 og 80°C. Spesielt gunstig er reaksjonstemperaturer mellom 50 og 70°C, da i dette tilfellet de nødvendige reaksjonstider ligger under 3 timer. Ligger reaksjonstemperaturen under 50°C, så er reaksjonshastigheten mindre. Ved høyere temperaturer, f.eks. over 85°C, begynner reaksjonsblandingen å farge seg gul til brun.

Denne fremgangsmåte å fremstille de vannoppløselige modifiserte polyvinylalkoholer med acetalinnhold inntil 10% direkte fra polyvinylalkoholer ved omsetninger med aldehyder i heterogen reaksjon, har overfor de hittil anvendte fremgangsmåter med sur katalysert alkoholyse av polyvinylestere betraktelige fordeler:

Omsetningen foregår i konsentrerte suspensjoner, de nødvendige reaksjonstider er korte og ligger ved 2 til 3 timer. Det kan anvendes enhver ønskelig polyvinylalkohol som ble fremstilt etter en av de kjente fremgangsmåter. Den heterogene reaksjon forløper med tilnærmet 100%ig omsetning. På grunn av de korte reaksjonstider kan omsetningen foregå kontinuerlig eller diskontinuerlig. Denne fremgangsmåte er således teknisk meget enkel og spesielt økonomisk å gjennomføre.

131803

Eksempel 1.

Som utgangsmateriale tjener en delforsåpet polyvinylalkohol med et restacetylinnhold på 12% og en K-verdi på 30, og som ble fremstilt ved alkalisk katalysert alkoholyse av etter en blokkpolymerisasjonsfremgangsmåte dannet polyvinylacetat. 100,0 vektdeler av denne polyvinylalkohol suspenderes i 300,0 vektdeler benzen. Denne suspensjon blandes med 20,0 vektdeler 20%-ig vandig perklorsyre og med 6,5 vektdeler acetaldehyd og oppvarmes 2½ time ved 65°C.

Etter reaksjonsblandingens avkjøling frafiltreres produktet, vaskes med benzen og tørkes. Den dannede modifiserte polyvinylalkohol har et acetalinnhold på 6,3 til 6,5%.

Eksempel 2.

Det anvendes en fullforsåpet polyvinylalkohol med en K-verdi på 60, som ble fremstilt ved alkalisk katalysert alkoholyse av en etter en oppløsningspolymerisasjons-fremgangsmåte dannet polyvinylester.

Av 100,0 vektdeler av denne polyvinylalkohol og 565 vektdeler metanol fremstilles en 15%-ig suspensjon. Denne suspensjon blandes med 5,25 vektdeler 95%-ig svovelsyre og med 4,8 vektdeler n-butyraldehyd og oppvarmes i 2 timer ved 60°C. Etter omsetningen frafiltreres den modifiserte polyvinylalkohol, vaskes med metanol og tørkes.

Den dannede polyvinylalkohol har et acetalinnhold fra 4,7 til 4,8%.

Eksempel 3.

Det anvendes en fullforsåpet polyvinylalkohol med en K-verdi på 70, som ble fremstilt ved hjelp av alkalisk katalysert alkoholyse av etter en perlepolymerisasjonsfremgangsmåte dannet polyvinylacetat av perlepolymerisat.

100,0 vektdeler av denne polyvinylalkohol suspenderes i 565 vektdeler etanol. Til denne suspensjon settes 5,2 vektdeler propionaldehyd og 4,5 vektdeler benzensulfonsyre; deretter oppvarmes blandingen i 2 timer ved 70°C.

Etter avkjøling frafiltreres den modifiserte polyvinylalkohol, vaskes med etanol og tørkes.

Det dannede produkt har et acetalinnhold fra 5,0 til 5,2%.

131803P a t e n t k r a v :

Fremgangsmåte til fremstilling av vannoppløselige, modifiserte polyvinylalkoholer med acetalinnhold inntil 10% ved omsetning av polyvinylalkohol med aldehyder i surt medium, k a r a k t e r i - s e r t v e d at det anvendes monoaldehyder som inneholder 2-4 C-atomer, og at man gjennomfører omsetningen i heterogen fase med polyvinylalkohol foreliggende i suspendert form.

(56) Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 791316

US patent nr. 3033843 (260-91,3), 3379703 (260-91,3)