

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT (11) 148980 B



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 4872/78

(51) Int.Cl.⁴: C 08 F 218/04
C 08 F 2/02

(22) Indleveringsdag: 01 nov 1978

(41) Alm. tilgængelig: 03 maj 1979

(44) Fremlagt: 09 dec 1985

(86) International ansøgning nr.: --

(30) Prioritet: 02 nov 1977 DE 2748901

(71) Ansøger: *HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Frankfurt/Main, DE.

(72) Opfinder: Wilfried *Eichhorn; DE, Peter *Selbel; DE.

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af en vinylester-
copolymer

DN 140900 D

Fremstilling af copolymere af vinylestere og crotonsyre har længe været kendt. Den sker ved polymerisation af monomere i masse eller i opløsning i nærværelse af en radikal-dannende initiator og sædvanligvis i nærværelse af en regulatorsubstans til indstilling af molekyelvægten og polymerisationshastigheden.

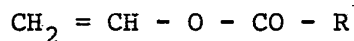
Således er der i DE fremlæggeskrift nr. 1.177.825 beskrevet en copolymerisation af vinylacetat med crotonsyre,

der forløber i en tottrinsproces, hvorved først en del af monomerene polymeriseres, og hovedmængden af monomerblandingen derpå efterdoseres. Efter endt polymerisation afdestilleres de flygtige bestanddele med vanddamp. De kendte copolymere egner sig i form af alkoholiske opløsninger som filmdannere eller bindemidler i hårsprays og hårstruktureringsmidler.

De kendte copolymere har meget ofte den ulempe, at de stadig indeholder rester af uomsatte monomere og urenheder. Dette fører til lugtgener og kan ved anvendelsen give anledning til hudirritationer. Det er derfor formålet med den foreliggende opfindelse at fremstille lugtfattige vinylester/crotonsyre-copolymere, der ikke har de kendte copolymeres ulemper.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af en vinylester-copolymer ved polymerisation af mindst én vinylester og crotonsyre, eventuelt i nærværelse af en polyalkylenglycol, i nærværelse af en radikaldannende initiator og en regulatorsubstans, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at vægtforholdet mellem de i alt anvendte monomere vinylester/crotonsyre er 100:1 til 100:20, 70-98 vægtprocent af den samlede mængde vinylester copolymeriseres med den samlede mængde crotonsyre og eventuelt den samlede mængde polyalkylenglycol, polymerisationen føres til ende efter tilsætning af den resterende mængde vinylester, og uomsatte monomere og eventuelle flygtige urenheder derefter fjernes fra reaktionsblandingen ved destillation ved hjælp af en alkohol med 1-3 carbonatomer som slæbemiddel i en mængde på 5-50 vægtprocent, beregnet på copolymeren.

Ifølge opfindelsen anvendes der som vinylestere først og fremmest vinylestere af lavere aliphatiske monocarboxylsyrer, især forbindelser med formlen



hvor R betyder en alkylgruppe med 1, 2 eller 3 carbonatomer, f.eks. vinylacetat, vinylpropionat og vinylbutyrat. Særligt foretrukket er vinylacetat. I stedet for en enkelt vinylester kan der også anvendes en blanding af flere forskellige vinylestere.

Som radikaldannende initiatorer anvendes der peroxyforbindelser og aliphatiske azoforbindelser, f.eks. diacetylperoxid, dibenzoylperoxid, dilauroylperoxid, diisopropylpercarbonat, tert.butylperoctoat, di-tert.butylperoxid og cumenhydroperoxid samt azodiisomørsyrenitril og azodicarboxamid. Initiatormængden udgør 0,01-5, fortrinsvis 0,1-2 vægt-%, henført til den samlede mængde af de forbindelser, der skal polymeriseres.

Polymerisationen gennemføres sædvanligvis i et temperaturområde, der går fra 25°C under reaktionsblandings kogetemperatur til reaktionsblandings kogetemperatur. Der anbefales et temperaturområde på 50-120°C, fortrinsvis 70-100°C. Det er hensigtsmæssigt at gennemføre polymerisationen under indifferent gas. Som indifferente gasser egner sig først og fremmest nitrogen og ædelgasser, såsom argon.

Som regulatorsubstanser er aliphatiske mercaptaner, lavere aliphatiske aldehyder og lavere alkanoler egnede, især aliphatiske mercaptaner med 4-16 carbonatomer, f.eks. n-butylmercaptan, tert.butylmercaptan og n-dodecylmercaptan, endvidere aliphatiske aldehyder med 2-4 carbonatomer, f.eks. acetaldehyd, propionaldehyd og butyraldehyd, samt alkanoler med 1-4 carbonatomer, f.eks. methanol, ethanol, isopropanol og tert.butanol.

Som anført gennemføres polymerisationen i to trin, hvorved først hovedmængden af vinylesteren polymeriseres med den samlede mængde crotonsyre og eventuelt den samlede mængde polyalkylenglycol, hvorpå polymerisationen føres til ende efter tilsætning af resten af vinylesteren. Vægtforholdet mellem de i alt anvendte monomere vinylester/crotonsyre er 100:1 - 100:20, fortrinsvis 100:5 - 100:15. I det første polymerisationstrin anvendes der 70-98 vægtprocent af den samlede mængde vinylester, fortrinsvis 80-95 vægtprocent. Herved polymeriseres den anvendte crotonsyre næsten fuldstændig. Polymerisationen af de resterende 2-30, fortrinsvis 5-20 vægtprocent af den samlede mængde vinylester sker da i det andet trin, eventuelt under tilsætning af yderligere initiator.

Et væsentligt træk ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er, at de efter afslutning af polymerisationen tilbageblevne uomsatte monomere og eventuelle flygtige urenheder, der er kommet ind i reaktionsblandingen med monomerene eller er opstået under reaktionen, fjernes destillativt fra reaktionsblan-

dingen, således at den fremstillede vinylester-copolymer fås i en form, der er så ren og lugtfattig som muligt. Hertil er det hensigtsmæssigt at anvende et slæbemiddel, hvori copolymeren i det mindste delvis er opløselig eller kvældelig. Som slæbemiddel anvendes en alkohol med 1-3 carbonatomer, f.eks. methanol, ethanol og isopropanol. Slæbemidlet kan indeholde op til 20 vægtprocent vand. Slæbemidlet anvendes i en mængde på 5-50, fortrinsvis 10-30 vægtprocent, henført til copolymeren. Det er fordelagtigt at blande slæbemidlet med copolymeren, der efter endt polymerisation foreligger i smeltet form, men det kan også sættes til reaktionsblandingen før eller under polymerisationen, såfremt det ikke forstyrrer reaktionen. Det afdestillerede slæbemiddel kan uden oparbejdning anvendes flere gange.

Den her omhandlede fremgangsmåde fører, når der anvendes en vinylester og crotonsyre som eneste polymeriserbare forbindelser, til copolymere med statistisk fordeling af monomerenhederne. Anvendes der imidlertid yderligere en polyalkylenglycol, fås der podocopolymere.

Som polyalkylenglycoler egner sig først og fremmest polyalkylenglycoler med en gennemsnitlig molekylvægt (antalsmiddel) på 106-25.000, fortrinsvis 1000-15.000, dvs. oligomere forbindelser og højeremolekylære polymere af aliphatiske dioler eller tilsvarende cykliske ethere. Som oligomere kan der nævnes diethylenglycol, triethylenglycol, tetraethylenglycol samt dipropylenglycol og tripropylenglycol, som polymere især polyethylenglycol og polypropylenglycol. Copolymere af forskellige cykliske ethere, især af ethylenoxid og 1,2-propylenoxid, er ligeledes anvendelige.

De ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede polymere egner sig som råstoffer til klæbestoffer og især til hårlakker, hårstruktureringsmidler og hårsprays. Inden for kosmetiksektoren anvendes de sædvanligvis i form af fortyndede opløsninger i blandinger af vand og lavere alkoholer, især ethanol eller isopropanol. Polymerindholdet i sådanne opløsninger udgør sædvanligvis 2-5 vægt-%.

Følgende eksempler illustrerer opfindelsen og viser dens fordele i sammenligning med den kendte teknik, der fremgår af sammenligningseksemplerne. Alle procentangivelser er vægt-%. ppm betyder dele pr. million. Monomerindholdet i polymeropløsningen bestemmes i hvert tilfælde ved gaschromatografi.

Eksempel 1

I en med nitrogen skyllet 100-liters rørreaktor, der er forsynet med tilbagesvaler, kappeopvarmning og -afkøling, gås der ud fra 15% af en blanding af 56 kg vinylacetat, 6,3 kg crotonsyre, 1,3 kg dibenzoylperoxid og 0,25 kg acetaldehyd, og der opvarmes til tilbagesvalingstemperatur (ca. 70°C). I løbet af 7 timer tilsættes jævnt de resterende 85% af ovennævnte blanding, hvorved polymerisationsvarmen ved kappeafkøling ledes bort på en sådan måde, at en svag tilbagesvaling opretholdes, og den indvendige temperatur langsomt stiger til 90-95°C. Dernæst tilsættes der i løbet af 1 time 7 kg vinylacetat.

Efter 2 timers efteropvarmning ved 95°C destilleres reaktionsblandingen i 5 timer under formindsket tryk (ca. 70 mbar). Den tilbageblevne polymersmelte tømmes ud i et kar og afkøles der under størkning til stuetemperatur. Af den fremkomne polymer fremstilles en 60%'s opløsning i ethanol. Den indeholder 65 ppm crotonsyre og 1210 ppm vinylacetat. Denne opløsning koncentrerer ved afdestillering af ethanol til et faststofindhold på 70% og fortyndes derpå med ethanol atter til et indhold på 60%. Den indeholder nu 60 ppm crotonsyre og 340 ppm vinylacetat og er næsten lugtfri.

Eksempel 2

Der gås frem som i eksempel 1, idet dog udgangsblandingen er sammensat af 49 kg vinylacetat, 6,3 kg crotonsyre, 1,1 kg dibenzoylperoxid og 0,25 kg acetaldehyd, og tilførslen af 85%'s-andelen varer 6 timer. I andet trin tilsættes i løbet af to timer yderligere 14 kg vinylacetat, hvori der er opløst 0,24 kg dibenzoylperoxid.

Den af den fremkomne polymer fremstillede 60%'s opløsning i ethanol koncentrerer ved afdestillering af ethanol til 80% faststofindhold og fortyndes derefter med ethanol atter til et indhold på 60%. Opløsningen indeholder da 27 ppm crotonsyre og 65 ppm vinylacetat og er lugtfri.

Sammenligningseksempel 1

I den i eksempel 1 beskrevne reaktor går der ud fra 15% af en blanding af 63 kg vinylacetat, 6,3 kg crotonsyre, 1,3 kg dibenzoylperoxid og 0,25 kg acetaldehyd, og der opvarmes til tilbagesvalingstemperatur (ca. 70°C). I løbet af otte timer tilsættes jævnt de resterende 85% af ovennævnte blanding, hvorved temperaturstigningen reguleres som beskrevet i eksempel 1.

Efter to timers efteropvarmning ved 95°C destilleres reaktionsblandingen i 5 timer under formindsket tryk (ca. 70 mbar). Den tilbageblevne polymersmelte tømmes ud i et kar og afkøler der under størkning til stuitemperatur. Af den fremkomne polymer fremstilles en 60%'s opløsning i ethanol. Den lugtintensive opløsning indeholder 186 ppm crotonsyre og 1260 ppm vinylacetat.

Eksempel 3

I den i eksempel 1 beskrevne reaktor går der ud fra 6 kg polyethylenglycol, der har en gennemsnitlig molekylvægt på 4000, og 15% af en blanding af 48 kg vinylacetat, 4,8 kg crotonsyre, 1,2 kg dibenzoylperoxid og 0,25 kg acetaldehyd, og der opvarmes til tilbagesvalingstemperatur (ca. 70°C). I løbet af 6 timer tilsættes jævnt de resterende 85% af ovennævnte blanding, hvorved temperaturstigningen reguleres som beskrevet i eksempel 1. Dernæst tilsættes der i andet trin i løbet af 2 timer yderligere 12 kg vinylacetat, hvori der er opløst 0,3 kg dibenzoylperoxid.

Efter to timers efteropvarmning ved 95°C destilleres reaktionsblandingen i 5 timer under formindsket tryk (ca. 70 mbar). Den tilbageblevne polymersmelte tømmes ud i et kar og afkøler der under størkning til stuitemperatur. Af den fremkomne polymer fremstilles en 60%'s opløsning i en isopropanol/vand-blanding (87/13), der indeholder 35 ppm crotonsyre og 1350 ppm vinylacetat. Denne opløsning koncentrerer ved afdestillering af opløsningsmidlet til et faststofindhold på 80% og fortyndes derpå med det samme opløsningsmiddel atter til et indhold på 60%. Den indeholder da 33 ppm crotonsyre og 60 ppm vinylacetat og er næsten lugtfri.

Eksempel 4

Der gås frem som beskrevet i eksempel 3, idet der dog gås ud fra 6 kg polypropylenglycol, der har en gennemsnitlig molekylvægt på 2000, og 4 kg isopropanol, og udgangsblandingen består af 48 kg vinylacetat, 4,8 kg crotonsyre og 1,2 kg tert.butylperoctoat. Tilførslen af andelen på 85% varer 6 timer. I andet trin tilsættes i løbet af to timer yderligere 12 kg vinylacetat, hvori der er opløst 0,3 kg tert.butylperoctoat.

Den af en prøve af den fremkomne polymer fremstillede 60%'s opløsning i isopropanol/vand (87/13) indeholder 32 ppm crotonsyre og 970 ppm vinylacetat. 600 g af den faste polymer smeltes derpå sammen med 600 g isopropanol. Dernæst afdestilleres 252 g isopropanol, og der tilsættes 52 ml vand under omrøring. Den således fremstillede 60%'s opløsning indeholder 30 ppm crotonsyre og 55 ppm vinylacetat.

Sammenligningseksempel 2

I den i eksempel 1 beskrevne reaktor gås der ud fra 6 kg polyethylenglycol, der har en gennemsnitlig molekylvægt på 4000, og 15% af en blanding af 60 kg vinylacetat, 4,8 kg crotonsyre, 1,5 kg dibenzoylperoxid og 0,25 kg acetaldehyd, og der opvarmes til tilbagesvalingstemperatur (ca. 70°C). I løbet af 8 timer tilføres jævnt de resterende 85% af ovennævnte blanding, hvorved temperaturstigningen reguleres som beskrevet i eksempel 1.

Efter to timers efteropvarmning ved 95°C destilleres reaktionsblandingen i 5 timer under formindsket tryk (ca. 70 mbar). Den tilbageblevne polymersmelte tømmes ud i et kar og afkøles der under størkning til stuetemperatur. Af den fremkomne polymer fremstilles en 60%'s opløsning i en isopropanol/vand-blanding (87/13). Den indeholder 197 ppm crotonsyre og 1320 ppm vinylacetat.

Sammenligningseksempel 3

Der gås frem som beskrevet i sammenligningseksempel 2, idet der dog i stedet for polyethylenglycol nu anvendes polypropylenglycol med en gennemsnitlig molekylvægt på 2000. og som udgangsblending en blanding af 60 kg vinylacetat, 4,8 kg crotonsyre og 1,5 kg tert.butylperoctoat.

Den af den fremkomne polymer fremstillede 60%'s opløsning i isopropanol/vand (87/13) indeholder 210 ppm crotonsyre og 1130 ppm vinylacetat.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til fremstilling af en vinylester-copolymer ved polymerisation af mindst én vinylester og crotonsyre, eventuelt i nærværelse af en polyalkylenglycol, i nærværelse af en radikaldannende initiator og en regulatorsubstans, k e n d e t e g n e t ved, at vægtforholdet mellem de i alt anvendte monomere vinylester/crotonsyre er 100:1 til 100:20, 70-98 vægtprocent af den samlede mængde vinylester copolymeriseres med den samlede mængde crotonsyre og eventuelt den samlede mængde polyalkylenglycol, polymerisationen føres til ende ved tilsætning af den resterende mængde vinylester, og uomsatte monomere og eventuelle flygtige urenheder derefter fjernes fra reaktionsblandingen ved destillation ved hjælp af en alkohol med 1-3 carbonatomer som slæbemiddel i en mængde på 5-50 vægtprocent, beregnet på copolymeren.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at slæbemidlet blandes med copolymeren, som efter tilendebragt polymerisation foreligger i smeltet form.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der som polyalkylenglycol anvendes poly(ethylenglycol) og/eller poly(propylenglycol) med en gennemsnitlig molekylvægt (antalsmiddel) på 106 til 25.000

Fremdragne publikationer:

DE offentliggørelsesskrift nr. 1177825
Chem.Abstr. bind 62 (1965) 13272 c.