



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

199660
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 26 01 77
(21) (PV 528-77)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 28 01 76
[BO-1595] Maďarská lidová republika

(40) Zveřejněno 31 10 79

(45) Vydáno 15 07 83

(51) Int. Cl.³
C 08 F 16/06
C 08 F 18/08
C 08 F 8/12

(72)
Autor vynálezu

MÁRIÁSI BÉLA, MOLNÁR LÁSZLÓ, TÓTH JÁNOS, GULYA IMRE,
KAZINCBARCIKA, NAGY MIKLÓS, WOLFRAM ERVIN, BUDAPEŠŤ,
ZRINYI MIKLÓS, KAPOSVÁR, KOVÁCS GÁBOR a JAKZITY LÁSZLÓ,
BUDAPEŠŤ (MLR)

(73)
Majitel patentu

BORSODI VEGYI KOMBINÁT, KAZINCBARCIKA (MLR)

(54) Způsob výroby částečně hydrolyzovaného polyvinylacetátu

1

Vynález se týká způsobu výroby částečně hydrolyzovaného polyvinylacetátu hydrolyzou katalyzovanou louhem.

Louhem katalyzovaná hydrolyza v homogenní nebo heterogenní fázi je známa. V průmyslové praxi se hydrolyza provádí ve většině případů v heterogenní fázi, protože není známo takové rozpouštědlo, které by rovnoměrně rozpouštělo jak výchozí látku polyvinylacetát, tak i konečný produkt po úplné hydrolyze, to jest polyvinylalkohol. Hydrolyza prováděna v heterogenní fázi má nevýhodu v tom, že se při rychlé katalytické reakci může těžko regulovat stupeň hydrolyzy, to jest počet hydrolyzovaných skupin připadajících na sto monomerních jednotek.

Cílem vynálezu bylo proto vypracovat postup, kterým by se jednak mohl dobře regulovat stupeň hydrolyzy v rozpětí 0 % mol. až 100 % mol., to znamená, že by se mohl vyrábět produkt libovolného stupně hydrolyzy, a jednak aby produkt, připravený tímto způsobem, měl při stejném stupni hydrolyzy a při stejné viskozitě výhodnější stabilizační vlastnosti než částečně hydrolyzované polyvinylacetáty, připravené dosud známými postupy.

Proti očekávání bylo zjištěno, že uvedeného cíle možno dosáhnout, když se sjednotí výhodné vlastnosti reakce prováděné v he-

2

terogenní fázi a reakce v homogenní fázi a hydrolyza se provádí v gelové fázi.

Uvedeného cíle bylo dosaženo způsobem výroby částečně hydrolyzovaného polyvinylacetátu hydrolyzou katalyzovanou louhem podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se hydrolyza provádí v gelové fázi ve směsi rozpouštědel, skládající se nejméně z 50 % objemových a nejvíce z 98 % objemových nepolárního organického rozpouštědla a z polárního rozpouštědla potřebného na doplnění do 100 % objemových, a v této směsi se rozpustí nejméně 5 g/100 cm³ a nejvíce 60 g/100 cm³ polyvinylacetátu a dále nejméně 0,1 g/100 cm³ a nejvíce 10 g/100 cm³ hydroxidu alkalického kovu a/nebo hydroxidu kovu alkalických zemin.

Hydrolyza se s výhodou provádí při teplotě v rozmezí od 10 do 80 °C, jako nepolárního organického rozpouštědla se použije halogenovaného aromatického rozpouštědla nebo halogenovaných alifatických uhlovodíků nebo jejich směsí a jako polárního organického rozpouštědla se použije alkoholů, zejména nižších alkoholů.

Jako alkalického hydroxidového katalyzátoru se výhodně použije hydroxidu sodného.

Způsobem podle vynálezu se dá snadno regulovat stupeň hydrolyzy polyvinylacetátu. Získané produkty požadovaného stupně

hydrolyzy se mohou s výhodou používat jako stabilizátory a emulgátory ve vodných roztocích. Rovněž jsou koloidně rozpustné v některých hydrofobních reagentech, například v monomerním vinylchloridu.

Při způsobu podle vynálezu se připraví z polyvinylacetátu s čistým nepolárním rozpouštědlem nebo se směsí více takovýchto rozpouštědel roztok polymeru o koncentraci ležící ve výše uvedeném koncentračním rozsahu a k tomuto roztoku se přidá rozpouštědlo jiného typu, a to v takovém poměru, že se tím nastaví udaný poměr mezi polárním a nepolárním rozpouštědlem ve směsi rozpouštědel. Polymer může být přitom rozpuštěn ve směsi rozpouštědel obou typů, pořadí není rozhodujícím parametrem. Potom se k roztoku polymeru přidá vypočítané množství louhového katalyzátoru v pevné formě nebo ve formě roztoku připraveného v polárním rozpouštědle. Po krátké homogenizaci se nechá směs ustát. Systém ztuhne v krátkém čase na gel. Zpravidla je k tomu zapotřebí 5 až 10 minut v závislosti na teplotě, koncentraci louhu jako katalyzátoru, na vzájemném poměru obou typů rozpouštědel a koncentraci polymeru. Hydrolyza pak probíhá v takto připravené gelové fázi.

Při způsobu podle vynálezu se jako výchozí látky použije polyvinylacetátu libovolné kvality, například libovolné molekulové hmotnosti. Jako nepolárního organického rozpouštědla může být výhodně použito aromatických organických uhlovodíků, dále alifatických uhlovodíků, alifatických halogenuhlovodíků, halogenaromátů, případně směsi těchto rozpouštědel. Jako nepolárních organických rozpouštědel se může použít například benzenu, směsi benzenu a xylenu, toluenu a chlorbenzenu. Jako polární organická rozpouštědla přicházejí v úvahu přednostně alkoholy, zejména nižší alifatické alkoholy jako methanol, ethanol, propanol nebo jejich směsi.

Z alkalických hydroxidů, případně hydroxidů kovů alkalických zemin, které přicházejí v úvahu jako katalyzátory, je obzvláště výhodný louh sodný. Také mohou být použity jiné, snadno dostupné alkalické hydroxidy, případně hydroxidy alkalických zemin, například hydroxid draselný nebo hydroxid vápenatý. Hydrolyza se provádí při teplotách mezi 10 a 80 °C.

Z polyvinylacetátů vyrobených způsobem podle vynálezu a částečně hydrolyzovaných mají produkty, které byly hydrolyzovány na alespoň 65 % mol. a jsou proto rozpustné ve vodě, dosud neznámou a novou vlastnost — zákalovou hysterezi. Touto vlastností se liší tyto podle vynálezu vyrobené částečně hydrolyzované polyvinylacetáty od jiných obdobných produktů, a proto je možno je pokládat za nové sloučeniny.

Zákalová hystereze produktu, vyrobeného podle dále uvedeného příkladu 1 provedení vynálezu, je graficky znázorněna na přílo-

ženém obr. 2. Na praktický význam této nové vlastnosti bude poukázáno ještě dále.

Jestliže se na produkty vyrobené podle vynálezu, hydrolyzované na méně než 65 % mol. a nerozpustné ve vodě, působí kyselinou ve směsi propanolu s vodou spolu s bifunkčními aldehydy, například s glutaraldehydem, pak tyto produkty vytvářejí během krátké doby, asi během jedné hodiny, gel. U podobných, částečně hydrolyzovaných polyvinylacetátů, známých ze současného stavu techniky, například u produktu Polivic S-202 italské firmy Sigma, není pozorovatelná tvorba gelu tohoto druhu. Gel vzniká zde až po 24 hodinách vlivem hydrolyzy způsobené kyselinou. Touto zkouškou je dokázáno, že polyvinylacetát, hydrolyzovaný podle vynálezu na méně než 65 % mol., nutno vzhledem k této nepoznané vlastnosti posuzovat jako novou sloučeninu.

Hlavní výhody způsobu podle vynálezu jsou následující. Krátce po vytvoření gelu nastává makrosyneréze, to jest jev, kdy velzmýdelnění v gelové fázi vydá relativně velkou gelovou fáze relativně velký objem rozpouštědla, vztaženo na vlastní objem fáze. Vlivem toho se oddělí největší část použité směsi rozpouštědel z gelové fáze sama od sebe, což podstatně ulehčí oddělení produktu a opětovné použití směsi rozpouštědel při hydrolyze.

Průběh hydrolyzy, probíhající v gelové fázi, je znázorněn na obr. 1. (Procentní hodnoty vedle křivek udávají koncentraci louhu.) Z vyobrazení je pro odborníka zřejmé, že mohou být vyrobeny produkty o libovolném stupni hydrolyzy volbou vhodné koncentrace louhu a/nebo snížením účinnosti louhu, například přidáním kyseliny solné nebo octové.

Stabilizační emulgační vlastnosti těchto částečně hydrolyzovaných polyvinylacetátů, vyrobených způsobem podle vynálezu, jsou podstatně lepší než u nejlepších dosud dostupných produktů, jak je uvedeno v tabulce I. Vysoký stabilizační účinek může být vysvětlen pouze speciální strukturou molekuly. Důkazem pro tuto speciální molekulovou strukturu, tvořící se pravděpodobně v gelové fázi, je v případě ve vodě rozpustných produktů uvedený jev zákalové hystereze. V případě produktů ve vodě nerozpustných je to tvorba gelu s bifunkčními aldehydy.

Z tabulky I je zřejmé, že polyvinylacetáty, vyrobené způsobem podle vynálezu, které jsou částečně hydrolyzované, mají jako vysoce účinné emulgátory výhodu, že stabilizované emulze mají kapky rovnoměrně rozdělené, prakticky do nekonečné kapkové konstanty, přičemž tento stabilizační účinek je nezávislý na kapalinách nemísitelných s vodou, případně na organických látkách nerozpustných ve vodě.

Částečně hydrolyzované polyvinylacetáty, vyrobené způsobem podle vynálezu, mohou být použity vzhledem ke svému stabili-

začně emulgačnímu účinku v průmyslu při výrobě a zpracování plastických hmot, v potravinářském a farmaceutickém průmyslu, jakož i při výrobě kosmetických přípravků a prostředků k ochraně rostlin.

Postup podle vynálezu je blíže objasněn v následujících příkladech.

Příklad 1

40 g polyvinylacetátu o polymeračním stupni 1250 se rozpustí ve 100 cm³ benzenu. Získaný roztok se doplní na 200 cm³ směsí, připravenou ze 42,5 cm³ methanolu a 27,5 cm³ benzenu. Poměr benzenu k methanolu je 3 : 1. Koncentrace polymeru činí 20 g/100 cm³. Konečně se do směsi přidá roztok 2 N NaOH v methanolu. Koncentrace hydroxidu sodného vzhledem k polymeru je 2 %. Směs se 2 minuty protřepává a potom se nechá ustát po dobu 180 minut při teplotě 23 °C. Už po prvních pěti minutách se začíná vytvářet gel. Po uvedených 180 minutách se produkt izoluje. Výtěžek činí 98 %. Modul pružnosti gelu 5 Pa; bod zákalu v 1% vodném roztoku je při teplotě 65 °C; hydrolyzační stupeň 78 % mol., polymerační stupeň 1250.

Výsledný produkt je vysoce účinným stabilizátorem koloidních systémů a jako takový je použitelný například k suspenzní polymeraci vinylových sloučenin.

Příklad 2

Postupuje se shodně s postupem popsaným v příkladě 1 s tím rozdílem, že se reakční směs nechá stát po dobu 240 minut, to znamená, že hydrolyza trvá 240 minut. Výtěžek a parametry získaných produktů jsou následující. Výtěžek 97 %. Modul pružnosti gelu 8 · 10⁶ Pa; bod zákalu v 1% vodném roztoku je při teplotě 74 °C; hydrolyzační stupeň 89 % mol.

Získaný produkt obdobně jako v příkladě 1 je vysoce účinným stabilizátorem.

Příklad 3

Postupuje se obdobně jako při postupu v příkladě 1 s tím rozdílem, že se reakční směs nechá stát 400 minut, to znamená, že hydrolyza trvá 400 minut. Výtěžek a parametry získaného produktu jsou následující. Výtěžek 95 %; modul pružnosti gelu 1,5 · 10⁷ Pa; bod zákalu v 1% vodném roztoku nad teplotou 100 °C; stupeň hydrolyzy 96 % mol.

Produkt získaný uvedeným postupem mohl být použit jako vysoce účinný stabilizátor koloidních systémů.

Příklad 4

Postupuje se způsobem jako v příkladě 1 s tím rozdílem, že se 127,5 cm³ benzenu nahradí tímtož množstvím směsí připravené

z benzenu a xylenu v objemovém poměru 1 : 6. Hydrolyza trvala 210 minut. Byl získán produkt v 98% výtěžku s následujícími parametry. Modul pružnosti gelu 6,5 · 10⁶ Pa; bod zákalu v 1% vodném roztoku nad teplotou 100 °C; stupeň hydrolyzy 92 % mol.

Pomocí takto získaného produktu mohla být stabilizována směs chloroformu a vody při objemovém poměru 1 : 5 tak, že 80 % kapek mělo velikost 300 až 500 μm, zbylých 20 % bylo menších než 200 μm. Jednotlivé částice měly tedy neočekávaně jednotnou velikost.

Příklad 5

Postupuje se způsobem popsaným v příkladě 1 s tím rozdílem, že poměr benzenu k methanolu není 3 : 1, ale 5 : 1. Místo 10 cm³ 2 N roztoku NaOH jako katalyzátoru se použije 4 ml 2 N roztoku NaOH a hydrolyza trvala 70 minut. Produkt získaný v 95% výtěžku měl následující parametry. Modul pružnosti gelu 5 · 10⁴ Pa; bod zákalu se nedal stanovit; stupeň hydrolyzy 62 % mol. Produkt připravený uvedeným způsobem je vysoce účinným stabilizátorem a pórortvorným činidlem při suspenzní polymeraci vinylových sloučenin.

Příklad 6

Postupuje se způsobem popsaným v příkladě 1 s tím rozdílem, že jako katalyzátoru se použije jen 1 cm³ 2 N roztoku NaOH a hydrolyza probíhala po dobu 300 minut. Získaný produkt v 94% výtěžku měl následující parametry. Modul pružnosti gelu 6 · 10³ Pa; bod zákalu se nedal stanovit; stupeň hydrolyzy 35 % mol.

Produkt připravený uvedeným způsobem mohl být použit jako vysoce účinný stabilizátor—emulgátor emulzí typu voda v tuku.

Příklad 7

Postupovalo se způsobem popsaným v příkladě 1 s tím rozdílem, že se nerozpustilo v benzenu 40 g polyvinylacetátu, ale jen 20 g a hydrolyza probíhala po dobu 180 minut. Získaný produkt o 96% výtěžku měl následující parametry. Modul pružnosti gelu 9 · 10⁶ Pa; bod zákalu v 1% vodném roztoku byl při teplotě 65 °C; stupeň hydrolyzy 82 % mol.

Produktu bylo možno použít jako vysoce účinného stabilizátoru koloidních systémů a jako pórortvorné látky při suspenzní polymeraci vinylových polymerů a vinylových kopolymerů.

Příklad 8

Ve směsi rozpouštědel podle příkladu 1 se rozpustí 60 g polyvinylacetátu — polymerační stupeň 300. Jako katalyzátoru se použije 2 cm³ 2 N roztoku NaOH. Hydrolyza

probíhala po dobu 300 minut. Získaný produkt o výtěžku 92 % měl následující parametry. Modul pružnosti gelu $3,5 \cdot 10^4$ Pa; bod zákalu nestanovitelný; stupeň hydrolyzy

zy 48 % mol. Produkt mohl být použit jako vysoce účinný emulgátor emulzí typu voda v tuku.

TABULKA I

Přezkoušení emulgační schopnosti pro směs 20 % obj. chloroformu a 80 % obj. vody

Koncentrace emulgátoru (%)	Rhodoviol 25—100*)	Poval 420**)	PVA-1***)
0,002	rychle se rozpadávající emulze	emulze s velkými kapkami	emulze s heterogenní velikostí kapek
0,008	emulze s velkými kapkami	heterogenní emulze	emulze se širokým rozdělením velikosti kapek
0,016	emulze s velkými kapkami	heterogenní emulze	homogenní emulze
0,040	emulze s velkými kapkami	heterogenní emulze	homogenní emulze
0,100	homogenní emulze	homogenní emulze	homogenní emulze

*) Produkt francouzské firmy Rhone-Poulenc.

**) Produkt japonské firmy Kuraray.

***) Produkt podle příkladu 1, stupeň hydrolyzy 78 % mol.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby částečně hydrolyzovaného polyvinylacetátu hydrolyzou katalyzovanou louhem, vyznačující se tím, že se hydrolyza provádí v gelové fázi ve směsi rozpouštědel, skládající se nejméně z 50 % objemových a nejvíce z 98 % objemových nepolárního organického rozpouštědla a z polárního rozpouštědla potřebného na doplnění do 100 % objemových, a v této směsi se rozpustí nejméně $5 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ a nejvíce $60 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ polyvinylacetátu a dále nejméně $0,18 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ a nejvíce $10 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ hydroxidu alkalického kovu a/nebo hydroxidu kovu alkalických zemin.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím,

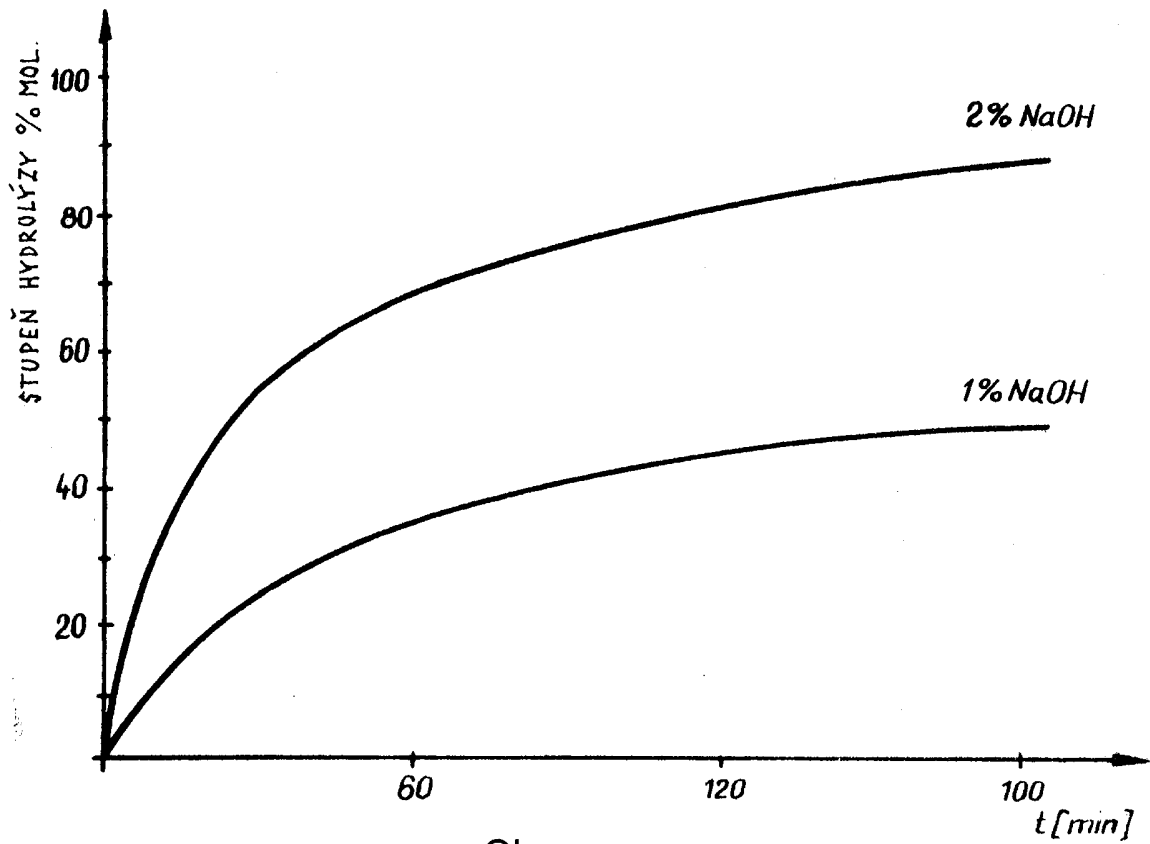
že se hydrolyza provádí při teplotě v rozmezí od 10 do 80 °C.

3. Způsob podle bodů 1 a 2 vyznačující se tím, že se jako nepolárního organického rozpouštědla použije halogenovaného aromatického rozpouštědla nebo halogenovaných alifatických uhlovodíků nebo jejich směsí.

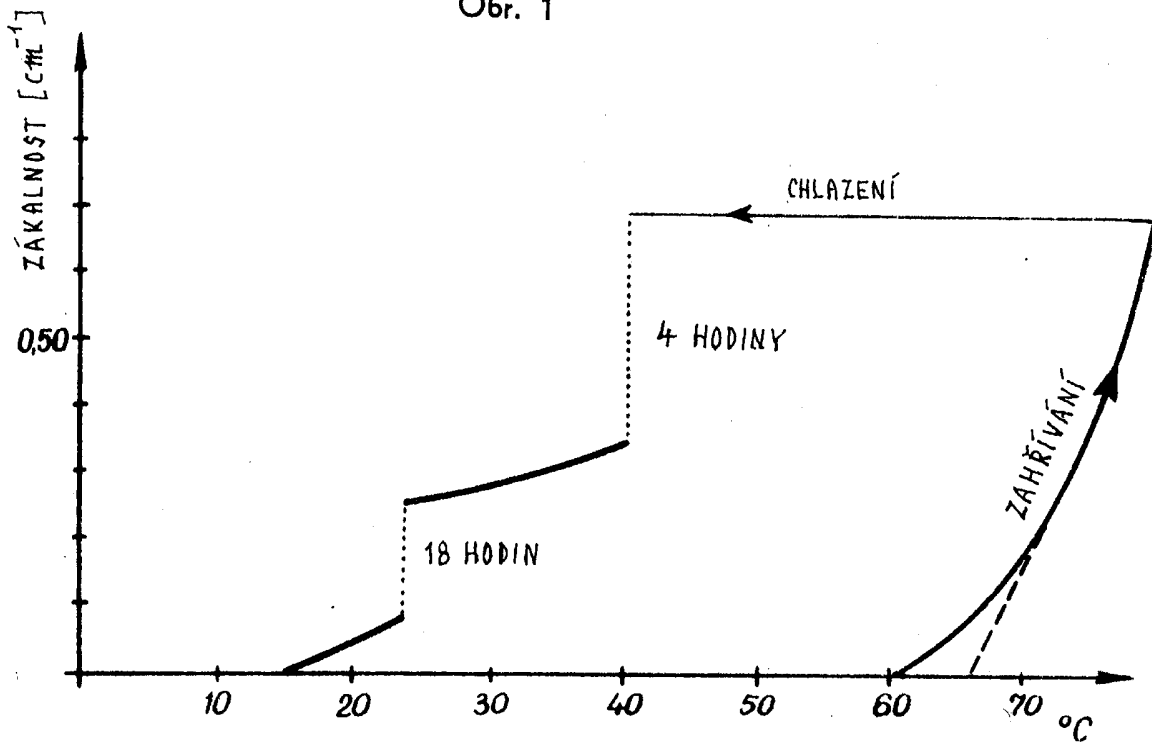
4. Způsob podle bodů 1 až 3 vyznačující se tím, že se jako polárního organického rozpouštědla použije alkoholů, s výhodou nižších alkoholů.

5. Způsob podle bodů 1 až 4 vyznačující se tím, že se jako alkalického hydroxidového katalyzátoru použije hydroxidu sodného.

1 list výkresů



Obr. 1



Obr. 2