

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943 00705

(RGBl. II S. 150)

DEUTSCHES REICH

AUSGEGEBEN AM

19. MAI 1944



REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 745 683

KLASSE 39b GRUPPE 22 06

I 60812 IV c/39 b

* Dr. Werner Heuer † und Dr. Werner Starck in Hofheim, Taunus, *
sind als Erfinder genannt worden

I. G. Farbenindustrie AG. in Frankfurt, Main
Verfahren zur Herstellung von Dispersionen oder Emulsionen

Patentiert im Deutschen Reich vom 15. März 1938 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 16. Dezember 1943

Gemäß § 2 Abs. 2 der Verordnung vom 28. April 1938 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Land Österreich erstrecken soll

Es ist bekannt, daß man Polymerisate in dispergierter Form herstellen kann, wenn man dem Dispersionsmittel dispergierend wirkende Stoffe zusetzt. Als solche sind seit längerer Zeit seifenartige Produkte, insbesondere solche synthetischer Art, bekanntgeworden.

Die Wirkung dieser Stoffe wird im wesentlichen durch ihre Oberflächenaktivität verursacht und beruht auf ihrer Fähigkeit, die Substanz in dem Dispersionsmittel in feinste Verteilung zu bringen. Es gibt fernerhin Stoffe, die in ständiger, in feiner Verteilung bereits vorliegende Körper in dieser feinen Verteilung zu erhalten. Dies sind sog. Schutzkolloide, wie Gelatine, die z. B. zur Stabilisierung von Goldsolen verwendet wird. In neuerer Zeit sind Verfahren bekanntgeworden, Polymerisationen in Dispersionen oder Emulsionen durchzuführen, indem man an Stelle der obengenannten sog. seifenartigen Emulgatoren hochmolekulare, hydrophile und wasserlösliche Körper verwendet, wie

Dextrin, Tragant, Cellulosederivate, Polyvinylalkohol usw. Diese Stoffe wirken nicht oberflächenaktiv wie die obengenannten seifenartigen Stoffe, sondern sind wie Gelatine reine Schutzkolloide, so daß es meist nicht im selben Maße wie bei den seifenartigen Körpern gelingt, sehr hohe Verteilungsgrade zu erreichen. Dies gilt auch für die als Verdickungsmittel bereits bekanntgewesene Celluloseoxäthansulfonsäure. Der Nachteil der seifenartigen Emulsionen ist dagegen, daß die mit ihnen erhaltenen Emulsionen nicht die genügende Stabilität besitzen, um eine Sedimentation der dispergierten Phase in jedem Falle zu verhindern. Durch Kombination beider Hilfsmittel ist auch nicht immer ein genügender Effekt erzielbar.

Es wurde nun gefunden, daß man Emulsionen oder Dispersionen von besonders wertvollen Eigenschaften erhält, wenn man als Hilfsmittel einen Polyvinylalkohol verwendet, in den eine oder mehrere Sulfogruppen eingebaut wurden. Dieser Einbau kann da-

durch erfolgen, daß man sulfierende Mittel, wie Schwefelsäure, Oleum, Chlorsulfonsäure, Aldehydsulfonsäuren, oder auch andere organische Sulfogruppen enthaltende Körper, welche außer der Sulfogruppe noch eine andere aktive Gruppe enthalten, die mit dem Schutzkolloid zu reagieren vermag, angewendet. Derartige sulfierende Mittel sind z. B. Chloräthansulfonsäure, Benzylchloridsulfonsäure, Amidosulfonsäuren usw. An Stelle des Polyvinylalkohols können auch seine wasserlöslichen Derivate verwendet werden. Der Vorteil, den ein in gekennzeichnete Weise abgewandelter Polyvinylalkohol vor reinem Polyvinylalkohol hat, zeigt sich in folgender Weise:

Versucht man z. B. die Polymerisation von Vinylestern unter Zusatz der gebräuchlichen Katalysatoren, wie Wasserstoffsperoxyd, in Gegenwart einer wäßrigen Lösung von Polyvinylalkohol durchzuführen, so verläuft die Polymerisationsreaktion langsam und führt zu relativ grobkörnigen Produkten, die von der wäßrigen Flotte abfiltrierbar sind, wie es in dem britischen Patent 427 494 beschrieben ist. Führt man nun in den als Hilfsstoff angewandten Polyvinylalkohol geringe Mengen Schwefelsäuregruppen ein, so wird die Reaktionszeit der Polymerisation ganz wesentlich verkürzt, und man erhält das Polymerisat in sehr fein dispergierter Form, so daß das erhaltene Reaktionsprodukt eine stabile, nicht sedimentierende Emulsion darstellt. Überraschend ist, daß diese oben geschilderte dispergierende Wirkung bei dem Polyvinylalkohol schon in Erscheinung tritt, wenn z. B. auf 500 $\text{CH}_2\text{—CH—OH}$ -Gruppen nur 1 Atom Schwefel vorhanden ist. Die Herstellung dieser Ester kann auf die allgemein übliche Weise geschehen, z. B. durch Erhitzen von Polyvinylalkohol in schwefelsäurehaltigem Methanol. Die Menge der einzuführenden Schwefelsäuregruppen hat man in der Hand durch Variation der Schwefelsäurekonzentration, der Einwirkungsdauer und der Temperatur. Dieser Einbau geringer Mengen Schwefelsäurereste tritt ebenfalls ein, wenn man Polyvinylester in Gegenwart von Schwefelsäure zu Polyvinylalkohol verseift.

Beispiel 1

In einem mit Rückflußkühler und Rührwerk versehenen Kessel werden 100 Gewichtsteile einer 5%igen wäßrigen Lösung eines der unten näher bezeichneten Polyvinylalkohole oder ihrer Derivate, der 0,1 Gewichtsteile Ameisensäure und 0,2 Gewichtsteile 30%iges Wasserstoffsperoxyd zugesetzt sind, auf 75 bis 80° erwärmt. Unter gutem Rühren läßt man in diese Lösung 100 Gewichtsteile Vinylacetat langsam einlaufen.

Die Polymerisation läuft je nach der Natur des angewandten Polyvinylalkohols oder seines Schwefelsäurederivates in verschiedenen Zeiten ab. Der Endpunkt ist am Aufhören des Rückflusses und an der Beendigung der starken Steigung der Innentemperatur zu erkennen. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse, die mit den verschiedenen Polyvinylalkoholen bzw. ihren Schwefelsäurederivaten erzielt werden, zusammengestellt.

Angewandtes Dispergierungsmittel

Versuch 1: Polyvinylalkohol, hergestellt durch Verseifen von Polyvinylacetat vom Polymerisationsgrad 1000 in methanolischer Lösung durch Natriumhydroxyd.

Versuch 2: Polyvinylalkohol, hergestellt nach Versuch 1, und dann in 10%iger methanolischer Suspension unter Zusatz von 10% H_2SO_4 , auf Polyvinylalkohol berechnet, 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Hierbei tritt ein schwaches Ansulferen des Polyvinylalkohols ein.

Versuch 3: Polyvinylalkohol, wie Versuch 2, statt 2 Stunden 48 Stunden mit methanolischer Schwefelsäure erhitzt.

Versuch 4: Polyvinylalkohol, hergestellt nach Versuch 1, dann in 5%iger wäßriger Lösung unter Zusatz von 10% Butyraldehydsulfonsäure 2 Stunden auf 90° erhitzt.

Versuch 5: Polyvinylalkohol, hergestellt nach Versuch 1, dann in 5%iger wäßriger Lösung 2 Stunden erhitzt auf 90° unter Zusatz von 1% H_2SO_4 , auf Polyvinylalkohol berechnet.

Versuch 6: Polyvinylalkohol, hergestellt durch Verseifen von Polyvinylacetat vom Polymerisationsgrad 1000 in methanolischer Lösung durch Schwefelsäure (3 g H_2SO_4 auf 86 g Polyvinylacetat). Auch hier erfolgt mit der Verseifung der Eintritt geringer Mengen Sulfogruppen in das Polyvinylalkoholmolekül.

Ergebnisse

Dispergierungsmittel nach Versuch Nr.	Reaktionszeit	Eigenschaften der erhaltenen Emulsionen
1	14 1/2 Stunden	Polymerisat griesig, setzt sich ab
2	3	sahnige, glatte Emulsion, Teilchengröße 0,5 bis 1 μ
3	1 3/4	desgl.
4	3	desgl.
5	2	desgl.
6	1	desgl.

Die unterschiedliche Dispergierfähigkeit zwischen reinem Polyvinylalkohol und einem sol-

chen, der Schwefelsäure in gebundener Form enthält, ergibt sich aus folgendem Beispiel: Rührt man in eine 10%ige wäßrige Lösung von Polyvinylalkohol, hergestellt nach Versuch 1, eine 40%ige Lösung von Polyvinylacetat vom Polymerisationsgrad 250 in Toluol in einem gut wirkenden Mischwerk ein, so erhält man eine Emulsion, die sich jedoch nach kurzer Zeit wieder sedimentiert, verwendet man dagegen als Dispergierungsmittel das Produkt nach Versuch 6, so entsteht eine völlig stabile feindisperse Emulsion.

Beispiel 2

5 5 Gewichtsteile eines Polyvinylalkohols vom Polymerisationsgrad 1000, der noch 5% Acetylgruppen enthält, gewonnen durch partielle Verseifung von Polyvinylacetat in alkoholischer Lösung unter Anwendung von Schwefelsäure als verseifendes Mittel, werden in 95 Gewichtsteilen Wasser gelöst. In diese Lösung werden in einer Emulgiermaschine gleiche Teile Paraffinöl eingerührt. Man erhält eine stabile Paraffinemulsion.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Dispersionen oder Emulsionen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Dispergierungs- oder Emulgierungsmittel solche Verbindungen verwendet, die durch Einführung einer oder mehrerer Schwefelsäurereste in Polyvinylalkohol oder dessen wasserlösliche Derivate mit Hilfe sulfierender oder Sulfogruppen enthaltender Mittel entstehen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ungesättigte Verbindungen in disperser Phase in Gegenwart der genannten Dispergier- oder Emulgiermittel in an sich bekannter Weise polymerisiert.

Zur Abgrenzung des Anmeldungsgegenstandes vom Stand der Technik ist im Erteilungsverfahren folgende Drucksache in Betracht gezogen worden:

deutsche Patentschrift Nr. 562 985.