

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 128964



STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN

(51) Int. Cl. C 08 f 15/02

(52) Kl. 39b<sup>4</sup>-15/02

(21) Patentsøknad nr. 170.535

(22) Inngitt 15.11.1967

(23) Løpedag 15.11.1967

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 1.7.1968

(44) Søknaden utlagt og  
utlegningsskrift utgitt 4.2.1974

(30) Prioritet begjært fra: 16.11.1966 USA,  
nr. 594.656

- 
- (71)(73) National Distillers and Chemical Corporation,  
99 Park Avenue, New York, N.Y., USA.
- 72) Kenton Allen Hall, 407 E. Scott St., Tuscola, Ill. og  
Clarence Anthony Nayonis, 612 N. Center St., Tuscola,  
Ill. begge: USA.
- 74) Siv.ing. Erling Quande.
- 54) Fast copolymer av ethylen og vinylacetat.

Foreliggende oppfinnelse angår en fast copolymer av vinylacetat og ethylen hvori vinylacetatinnholdet er over 50 %.

Der er et voksende behov for et harpiksprodukt som vil gi en film som er myk, allikevel seig, klar, blank og lett bearbeidbar. Et slikt materiale har ideelt gode mekaniske egenskaper og danner sperreskikt samt utviser gode klebende egenskaper. Det er også viktig at produktet oppfyller kravene til matvareinnpakningsmateriale, og at det lett kan pigmenteres.

Da det er lett tilgjengelig, billig, lett å håndtere, ikke korroderende og har lav toksisitet, har vinylacetat vært betraktet som en tiltrekkende monomer for copolymerisering med olefiner. Det er kjent at vinylacetat kan polymeriseres med ethylen, f.eks. under dannelsen av copolymerer inneholdende mindre enn 50

vekt%-vinylacetat, fra hvilket produkt klare, sterke, seige filmer kan fremstilles.

Det har vært observert at eftersom mengden av vinylacetat som inkorporeres i en copolymer med ethylen ökes, ökes likeledes tettheten av produktet. Der har også vært observert at eftersom tettheten av en ethylen/vinylacetatcopolymer öker, forandres andre egenskaper hos polymeren, f.eks. permeabiliteten for oxygen, nitrogen, carbondioxyd samt vanddamp, og motstanden mot ultrafiolett bestråling öker, mens torsjonsstivhet, strekkfasthet, flytegrense, "Vicat" mykningspunkt og elastitetsmodul avtar med ökende tetthet. Kombinasjonen av önskede egenskaper som angitt ovenfor, kunne derfor oppnåes med en copolymer som inneholdt en stor del vinylacetat. Hittil har det imidlertid bare med vanskelighet vært mulig å fremstille et harpiksprodukt med et vinylacetatinnhold over 50 %. Omstendelige, dyre metoder og utstyr har vært nødvendig, og virkningene av driftsvariablene har ikke vært lett å bestemme.

Det har vist seg at et harpiksprodukt med et vinylacetatinnhold over 50 % lett kan erholdes ved å underkaste vinylacetat og ethylen utvalgte polymeriseringsbetingelser ved forhøyet temperatur og forhøyet trykk i nærvær av en passende katalysator, og eventuelt en egnet katalysatorbærer.

Den dannede copolymer har en tetthet i området fra 0,98 til 1,1, en smelteindeks mellom 100 og 25.000, et vinylacetatinnhold på minst 50 vekt% og opp til 80 vekt% eller høyere, og dessuten god bearbeidelses- og mekaniske egenskaper. Harpiksproduktet som fremstilles ifølge oppfinnelsen, er i alminnelighet klebrig, idet det har en viss likhet med klebegummi. I motsetning til konvensjonell gummi behøver det imidlertid ikke å myknes, og krever heller ikke herdning. Copolymeren ifølge foreliggende oppfinnelse har en rekke viktige og önskelige egenskaper; de er f.eks. billige å lage, de går lett i oppløsning, har god termisk stabilitet, liten lukt og god motstandsdyktighet mot ultrafiolett bestråling og mot fungi.

På grunn av deres høye smelteindekser er disse produkter særlig egnet for anvendelse som modifiseringsmidler med andre polymerer, f.eks. polyvinylacetat- og polyvinylkloridharpikser, og med paraffinvoks for f.eks. å forbedre slagstyrken av produkter fremstillet derav. De er også nyttige som varmsmelte- og oppløsningsklebningsmidler, og som klebebelegg.

Mengden av vinylacetatcopolymer som anvendes kan variere fra over 50 vekt% og opp til 80 vekt% og høyere, beregnet på påmatningen. Der er et forhold mellom mengden av vinylacetat i harpiksproduktet og vinylacetatpåmatningsströmskonsentrasjonen i henhold til følgende formel:

$$\text{Prosent vinylacetat i produkt} = 100 \times \frac{\text{vinylacetatpåmatning}}{\text{vinylacetatpåmatning} + \text{ethylenpåmatning}}$$

Den valgte katalysator kan være en hvilken som helst peroxyd- eller oxygenavgivende katalysator egnet for anvendelse under de her angitte reaksjonsbetingelser. Særlig egnet er t-butylperpivalat, t-butylperbenzoat, dilauroylperoxyd, t-butylperacetat, t-butylperoxyd og andre forbindelser av sammenlignbar fri radikalaktivitet, og blandinger derav. Mengden av katalysator som anvendes kan variere over et vidt område fra 0,001 vekt% og opp til 5 vekt%, beregnet på ethylenpåmatningen. Katalysatoren anvendes i alminnelighet, men ikke nødvendigvis, i nærvær av en katalysatorbærer, dvs. et inert flytende oppløsningsmiddel eller fortynningsmiddel, som f.eks. benzen, hydrocarbonoljer som mineraloljer, kerosener, mettede hydrocarboner og lignende, og blandinger av disse. Mengden av katalysatorbærer kan variere fra 0 vekt% og opp til 100 vekt%, beregnet på katalysatoroppløsningen, idet den fortrinnsvis anvendes i en mengde fra ca. 80 til 99 %.

Fremstillingen skjer i alminnelighet ved betingelser som anvendes ved høytrykkspolymerisasjon av ethylen for å fremstille höymolekylære polymerer. I alminnelighet blir ethylenet blandet med vinylacetatet komprimert ved flertrinns kompressorer opptil driftstrykket i polymerisasjonsreaktoren. Katalysatoren, med eller uten en katalysatorbærer, og eventuelt med andre tilsetninger, som f.eks. opp til 5,0 vekt%, beregnet på katalysatorbæreren av et anti-oxidasjonsmiddel, injiseres i ethylenpåmatningsledningen. I polymerisasjonsreaktoren polymeriseres ethylenet og vinylacetatet under dannelse av en fast eller halvfast copolymer ved et trykk i området fra 700 til 3165 kg/cm<sup>2</sup>, og fortrinnsvis 844 - 1406 kg/cm<sup>2</sup>, og ved temperaturer innen området 93 - 260°C, og fortrinnsvis 121-246°C. Copolymerproduktet og den uomsatte gass føres så gjennom reduksjonsventiler inn i gasseparatorene som kan være én eller flere i serie. Den uomsatte gass fraskilles og resirkuleres eventuelt til ethylenpåmatningsledningen. Reaktoren er en lukket reaksjonssone med omröring, f.eks. en autoklavreaktor.

For å oppnå den faste copolymer ifølge oppfinnelsen er det vesentlig både at trykket er i området  $700 - 3165 \text{ kg/cm}^2$ , og at temperaturen er i området  $93 - 260^\circ\text{C}$ . Hvis trykket er under  $700 \text{ kg/cm}^2$  eller over  $3165 \text{ kg/cm}^2$ , eller hvis temperaturen er under  $93^\circ\text{C}$  eller over  $260^\circ\text{C}$ , kan ikke en copolymer med det ønskede vinylacetatinnhold og de derav følgende ønskede egenskaper fremstilles. Ved høyere temperaturer spaltes f.eks. reaksjonsproduktet. Vinylacetatinnholdet av produktet er også i stor utstrekning avhengig av vinylacetatinnholdet i påmatningsstrømmen, som omtalt tidligere.

Den relative letthet med hvilken den forbedrede copolymer kan fremstilles, er en åpenbar fordel. Der er intet behov for å anvende spesielt utstyr eller reaksjonsmetode for å fremstille copolymeren ifølge oppfinnelsen. Éttrinns eller flertrinns fremgangsmåter kan anvendes, og copolymerisasjonen kan utføres som en massepolymerisasjon. Reaksjonstrykket kan oppnåes som vanlig ved å sette reaktoren under det nødvendige trykk med ethylen. De vanlige polymerutvinningsprosesser er anvendbare, f.eks. kan uomsatt ethylen og vinylacetat skilles fra den smeltede copolymer i et kar hvori temperaturen er stort sett som ved reaksjonen, og trykket er redusert til ca. en tiendedel av reaksjonstrykket. Trykket over copolymeren kan videre reduseres til  $0 - 0,7 \text{ kg/cm}^2$ , og den smeltede copolymer kan så ekstruderes inn i en beholder med et passende slippmiddel eller inn i en metallbeholder og tillates å kjøle.

Copolymerene ifølge oppfinnelsen har relativt høy permeabilitet for oxygen, nitrogen og carbondioxyd, vandamptransmisjon, og motstandsdyktighet mot ultrafiolett bestråling, og relativt lav torsjonsstivhet, strekkfasthet, flytegrense, "Vicat" mykningspunkt og elastisitetsmodul. De er særlig nyttige i varmsmelte- og oppløsningsklebmidler og klebemiddelbelegg, og som modifiseringsmidler og tilsetninger til andre polymerer.

I det følgende er, hvor annet ikke er angitt, alle deler angitt i vekt.

Tettheten av produktet bestemmes, i  $\text{g/cm}^3$ , ved en tetthetsgradientmetode, dvs. ved å innføre en prøve av copolymeren ved  $23^\circ\text{C}$  i en væskekolonne som oppviser en tetthetsgradient, og bestemme det nivå til hvilket prøven synker sammenlignet med standarder av kjent tetthet (ASTM Test Method D 1505-63T).

Smelteindeks beskriver flytningsoppførselen av et produkt ved en angitt temperatur og under et angitt trykk. Det bestemmes

her (ASTM test method D1238-65T) ved måling av strømningshastighet, uttrykt i g/10 min., ved ekstrudering gjennom en åpning 2,10 mm i diameter og 8,00 mm lang under et trykk på  $3,030 \text{ kg/cm}^2$  ved  $190^\circ\text{C}$ .

#### Eksempel I

(A) Etylen blandet med 42 vekt%, beregnet på den totale påmatning av vinylacetat og 1,0 vekt%, beregnet på ethylenet av t-butylperbenzoat som katalysator, ble matet inn i en konvensjonell autoklavreaktor. Temperaturen inne i reaktoren var  $238^\circ\text{C}$ , og reaktortrykket ble holdt ved  $930,9 \text{ kg/cm}^2$ . En honningfarvet, gjennomskinnelig, fast copolymer ble kontinuerlig fremstillet med et vinylacetatinnhold på 64 %, en tetthet på 0,9801, og en smelteindeks på 5009.

(B) Fremgangsmåten i eksempel I(A) ble gjentatt unntatt at 32,9 vekt% vinylacetat ble anvendt som comonomer. Det fremstillede copolymerprodukt hadde et vinylacetatinnhold på 42,8 %, en tetthet på 0,9814 og en smelteindeks på 25,4.

(C) Fremgangsmåten i eksempel I(A) ble gjentatt unntatt at intet vinylacetat ble anvendt. Den fremstillede ethylenhomopolymer hadde en tetthet på 0,9190 og en smelteindeks på 0,25.

#### Eksempel II - VI

Fremgangsmåten i eksempel I(A) ble anvendt unntatt at forskjellige katalysatorer og arbeidsbetingelser ble anvendt. Resultatet er angitt i tabellen nedenfor.

TABELL  
EKSEMPLER

|                                  | <u>II</u>                           | <u>III</u>                          | <u>IV</u>                           | <u>V</u>                            | <u>VI</u>                           |
|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Katalysator-<br>type             | (a)                                 | (b)                                 | (a)                                 | (a)                                 | (a)                                 |
| Mengde, %                        | 5,0                                 | 4,0                                 | 1,0                                 | 1,0                                 | 1,0                                 |
| Vinylacetat,<br>% påmatning      | 58                                  | 59                                  | 56                                  | 65                                  | 77                                  |
| Reaktortem-<br>peratur, °C       | 199                                 | 245,5                               | 154                                 | 175                                 | 151                                 |
| Trykk, kg/cm <sup>2</sup>        | 844                                 | 1055                                | 1083                                | 1118                                | 1055                                |
| Produkt<br>Vinylacetat,<br>vekt% | 51,5                                | 61,0                                | 62,6                                | 65,3                                | 80,4                                |
| Tetthet                          | 1,0                                 | -                                   | 1,0497                              | 1,0605                              | 1,0780                              |
| Smelteindeks                     | 3850                                | 6380                                | 360                                 | 1662                                | 520                                 |
| Farve                            | Gjen-<br>nom-<br>skinne-<br>lig grå | Gjen-<br>nom-<br>skinne-<br>lig grå | Gjen-<br>nom-<br>skinne-<br>lig grå | Gjen-<br>nom-<br>skinne-<br>lig grå | Gjen-<br>nom-<br>skinne-<br>lig grå |

(a) - diisopropylperoxydicarbonat

(b) - t-butylperbenzoat

#### Eksempel VII

Copolymerer inneholdende over 50 vekt% vinylacetat er i flere henseender bedre enn dem som inneholder mindre enn 50 vekt%. Flere copolymerer inneholdende ca. 50 til ca. 80 vekt% vinylacetat, og flere copolymerer inneholdende ca. 18 til ca. 45 vekt% vinylacetat, ble hver oppløst ved romtemperatur i klorerte oppløsningsmidler og i aromatiske oppløsningsmidler. Copolymerene med høyt vinylacetatinnhold gelerte ikke eller ble blakket. De med lavt vinylacetatinnhold blakket og gelerte.

#### Eksempel VIII

En ethylencopolymer inneholdende ca. 60 % vinylacetat ble fremstillet som en 42 % oppløsning i xylen (273 g copolymer i 316 g xylen, hvilket ga 2400 cp ved 25°C). Et tynt skikt (ca. 10 µm) av copolymeroppløsningen ble anbragt mellom ubehandlet polyetylen og

papir. Klebingen var god.

Belegg av oppløsningen (10 - 25  $\mu\text{m}$ ) ble fremstillet på belagt polyetylen og på belagt celløfan. Disse klebet også godt til papir.

Belegg av oppløsningen (25 - 38  $\mu\text{m}$ ) på polypropylenfilm klebet meget godt til ubehandlet polypropylenfilm.

#### P a t e n t k r a v

Fast copolymer av ethylen og vinylacetat, k a r a k t e -  
r i s e r t v e d den kombinasjon at den har et vinylacetatinnhold  
på minst 50 vekt%, en tetthet på 0,98 - 1,1, en smelteindeks på 100-  
25,000, og at den er erholdt ved å omsette en blanding av ethylen og  
vinylacetat ved en temperatur på 93 - 260°C og et trykk på 700 -  
3,165 kg/cm<sup>2</sup>, i nærvær av en fri radikal polymerisasjonskatalysator  
i en lukket, omrørt reaksjonssone.

- (56)   Anførte publikasjoner:  
Fransk patent nr. 1381859  
U.S. patent nr. 2397866, 2657188