



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 275 159 A3

4(51) C 08 F 255/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 08 F / 310 416 2	(22)	14.12.87	(45)	17.01.90
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Chemische Werke Buna, Schkopau, 4212, DD

(72) Gerecke, Jochen, Dr. Dipl.-Chem., DD; Wulff, Dirk, Dr. Dipl.-Chem., DD; Thiele, Klaus, Prof. Dr. Dipl.-Chem., DD; Hofmann, Tatjana, Dipl.-Chem., SU; Belger, Gottfried, Dipl.-Chem., DD; Wintzer, Ruth, Dipl.-Chem., DD; Mäder, Edith, Dr. Dipl.-Ing., DD; Jähnichen, Klaus, Dipl.-Chem., DD; Häußler, Lutz, Dr. Dipl.-Chem., DD; Stange, Jutta, Dipl.-Ing., DD; Kupfer, Fritz, Dr. Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von polarmodifiziertem Polypropylen

(55) isotaktisches Polypropylen, Maleinsäureanhydrid, radikalische Pfropfpolymerisation, chemischer Koppler, Polarmodifizierung, Polypropylen-Glasfaser-Verbunde, selbsthaftende Polymerbeschichtung, Metalloberflächen, Polymerisationstemperatur, trockenes Polymerisationsmedium, Molekulargewicht, organische peroxidische Initiatoren, diazgruppenhaltige Initiatoren

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von polarmodifiziertem Polypropylen. Durch Pfropfung von Maleinsäureanhydrid (MSA) mit einem Massenanteil zwischen 0,5 und 12% auf isotaktisches Polypropylen (PP) mit einem mittleren Molekulargewicht $\bar{M}_w$ zwischen $2,5 \cdot 10^4$ und $2,5 \cdot 10^5$ werden unter Verwendung organischer peroxidischer und/oder diazgruppenhaltiger Initiatoren, die gemeinsam mit dem MSA auf dem PP dispergiert werden, bei Temperaturen zwischen 60 und 100°C sowie unter Aufrechterhaltung einer pulverigen und/oder körnigen und/oder flockigen, schuppigen bzw. blättchenförmigen Konsistenz des Reaktionsmediums Pfropfpolymerisationsprodukte mit einer Bruttomassenzusammensetzung entsprechend Monomerumsätzen zwischen 60 und 98% erhalten, die als chemischer Koppler in Thermoplast-Glasfaser-Verbunden oder als selbsthaftendes Polymerbeschichtungsmaterial auf Metalloberflächen eingesetzt werden können.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von polarmodifiziertem Polypropylen auf der Grundlage der radikalischen Pfropfpolymerisation von Maleinsäureanhydrid (MSA) auf isotaktisches Polypropylen (PP) mit einem viskosimetrisch bestimmten mittleren Molekulargewicht M_w zwischen 25000 und 250000 unter Verwendung organischer peroxidischer und/oder diazogruppenhaltiger Initiatoren im Temperaturbereich zwischen 60 und 100°C unter Aufrechterhaltung einer pulverigen und/oder körnigen und/oder flockigen, schuppigen bzw. blättchenförmigen Konsistenz des Reaktionsmediums während der Polymerisation für den Einsatz als chemischer Koppler in Thermoplast-Glasfaser-Verbunden oder als selbsthaftendes Polymerbeschichtungsmaterial auf Metalloberflächen, **gekennzeichnet dadurch**, daß MSA mit einem auf das PP-Rückgratpolymere bezogenen Massenanteil zwischen 0,5 und 12% dem Pfropfpolymerisationsansatz hinzugefügt und – nach Dispergierung zusammen mit dem Initiator bzw. Initiatorgemisch – bis zu einem Monomerumsatz zwischen 60 und 98% polymerisiert wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von polarmodifiziertem Polypropylen auf der Grundlage der radikalischen Pfropfpolymerisation von Maleinsäureanhydrid (MSA) auf isotaktisches Polypropylen (PP) mit einem viskosimetrisch bestimmten mittleren Molekulargewicht M_w zwischen 25000 und 250000 unter Verwendung organischer peroxidischer und/oder diazogruppenhaltiger Initiatoren im Temperaturbereich zwischen 60 und 100°C für den Einsatz als chemischer Koppler in Thermoplast-Glasfaser-Verbunden oder als selbsthaftendes Polymerbeschichtungsmaterial auf Metalloberflächen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekannt ist die Modifizierung von Polypropylen (PP) sowie Propylen-Ethylen-Copolymeren mittels Aufpfropfung von polare funktionelle Gruppen enthaltenden Monomerverbindungen (polare Monomere), wobei verschiedene Pfropfverfahren und -technologien angewandt werden. Zum „Einbringen“ der für eine Erhöhung der Haftfestigkeit besonders geeigneten Carboxylgruppen in/auf das PP-Rückgratpolymere wird zumeist Acrylsäure (AS) eingesetzt (DE 2426872, DE 2455594, US 3882194; EP 0187659, EP 0187660).

Neben AS und weiteren Acryl- bzw. Methacrylverbindungen wird auch MSA, insbesondere auf Grund seines hohen molekularen hydrophilen (polaren) Massenanteiles, als Pfropfmonomeres für die PP-Modifizierung verwendet.

Analog der AS- oder auch Methacrylsäurepfropfung mittels energiereicher Strahlung kann auch MSA eingesetzt werden (US 3290415, US 3347692). Diese Technologien besitzen jedoch wegen ihres hohen Aufwandes kein technisches Interesse.

Auf gleiche Weise werden Pfropfverfahren von (Meth-)Acrylverbindungen auf MSA übertragen, so seine Pfropfung in Lösung unter Verwendung zumeist aromatischer Lösungsmittel (EP 0187659, EP 0187660) oder in wäßriger Suspension (DD 203553, EP 0001313).

Auch diese Verfahren benötigen einen hohen technisch-technologischen und somit ökonomischen Aufwand, vor allem auf Grund der aufwendigen Produktisolierung – Abtrennung des Lösungsmittels und/oder Wassers, einschließlich Trocknung und Rückgewinnung des Lösungsmittels sowie des Restmonomeren.

Diese Nachteile weisen Technologien, die auf der Pfropfmodifizierung unter Schmelzbedingungen basieren, nicht auf. Bekannt ist Pfropfung von MSA auf PP im Extruder im Temperaturbereich zwischen 180 und 260°C (US 4147740). Die Einschränkung dieser Technologien beruhen auf der hohen korrodierenden Wirkung des MSA auf die metallischen Innenwandungen bei den hohen Temperaturen.

Ein weiteres Verfahrensprinzip, welches keinen Einsatz sowohl von Lösungsmitteln als auch Wasser erfordert, stellt die sogenannte Gasphasenpfropfung von Monomeren unterhalb des entsprechenden Sättigungsdampfdrucks dar (Ausschaltung einer flüssigen Phase), die jedoch auf polare ungesättigte Flüssiggase wie Vinylchlorid auf PP (DD 137112) bzw. voroxidiertes PP (It 867340) sowie Butadien (Pegafaro, M., u. Beati, E.; Chim. e Ind. [Milano] 56 [1974] 9, S. 595–599), beschränkt bleibt. Die auf diese Weise erhaltenen, im allgemeinen schlagzäh ausgerüsteten PP-Produkte sind weder für ihren Einsatz als chemischer Koppler zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften unter Sicherung einer ausreichenden Thermostabilität in glasfaserverstärkten Thermoplastverbunden noch für selbsthaftende Oberflächenbeschichtungen, vor allem auf Metallen, wie sie für mittels MSA modifizierte PP-Materialien bekannt sind (FR 2572417), geeignet.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, auf wirtschaftliche Weise polarmodifiziertes isotaktisches PP, welches durch seinen Einsatz eine hohe mechanische Beanspruchbarkeit der Verarbeitungserzeugnisse sichert, herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, unter Vermeidung eines hohen technisch-technologischen Aufwandes ein Verfahren zur Herstellung von polynodifizierten PP auf der Grundlage der radikalischen Pfropfung von MSA auf isotaktisches PP mit einem viskosimetrisch bestimmten mittleren Molekulargewicht $\bar{M}_w$ zwischen 25 000 und 250 000 unter Verwendung organischer peroxidischer und/oder diazgruppenhaltiger Initiatoren im Temperaturbereich zwischen 60 und 100°C, welches bei seiner Verwendung in glasfaserverstärkten thermoplastischen Formmassen, insbesondere in Glasfaser(GF)-PP-Verbunden, zu Spritzgießerzeugnissen mit einem insgesamt verbesserten mechanischen Kennwertniveau oder beim Direkteinsatz als Beschichtungsmaterial, einschließlich als Primerkomponente, auf Metalloberflächen zu Polymerdeckschichten mit erhöhter Haftfestigkeit führt, zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird MSA mit einem auf das PP-Rückgratpolymere bezogenen Massenanteil zwischen 0,5 und 12% dem Pfropfpolymerisationsansatz hinzugefügt und – nach Dispergierung zusammen mit dem Initiator bzw. Initiatorgemisch – unter Aufrechterhaltung einer pulverigen und/oder körnigen und/oder flockigen, schuppigen bzw. blättchenförmigen Konsistenz des Reaktionsmediums bis zu einem Monomerumsatz zwischen 60 und 98% polymerisiert.

Als PP-Rückgratpolymere sollen außer isotaktischen Propylenhomopolymeren auch isotaktische Propylenocopolymere mit einem Massenanteil von 0,5 bis 5,0% eines einpolymerisierten Comonomeren, insbesondere Ethylen- und Buteneinheiten, verstanden werden.

Die Rückgratpolymeren weisen einen Wert für $\bar{M}_w$ zwischen $2,5 \cdot 10^4$ und $2,5 \cdot 10^5$, vorzugsweise zwischen $1,0 \cdot 10^5$ und $2,0 \cdot 10^5$, auf und werden durch entsprechende Messungen der relativen Viskosität $[\eta]$ in Dekalin bei 135°C über die Beziehung

$$[\eta] = 1,1 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,8}$$

ermittelt.

Die PP-Rückgratpolymerisate werden in Form eines Pulvers innerhalb eines Teilchengrößenbereiches zwischen 20 und 1000 µm (Massenanteil von 95 bis 100%), vorzugsweise zwischen 63 und 800 µm (Massenanteil von 85 bis 100%), sowie mit einem mittleren Teilchendurchmesser (C-Wert) zwischen 200 und 450 µm und/oder als Granulat mit einem Teilchendurchmesser zwischen 1,0 und 5,0 mm, vorzugsweise zwischen 1,5 und 4,0 mm, und/oder als Flocken, Schuppen bzw. Blättchen (engl.: flakes) mit einer Längenausdehnung zwischen 0,1 und 0,8 mm (Massenanteil von 75 bis 100%), vorzugsweise zwischen 0,2 und 0,7 mm (Massenanteil von 70 bis 100%), eingesetzt.

Als Anhalt für den überwiegend isotaktische Struktureinheiten aufweisenden PP-Massenanteil dient der im siedenden Heptan nach zweimal 0,5 Stunden verbleibende Lösungsrückstand, der im weiteren als Isotaxieindex (%) bezeichnet wird.

Die Isotaxieindices für die eingesetzten PP-Rückgratpolymeren liegen zwischen 50 und 100%, vorzugsweise zwischen 90 und 99%.

Die PP-Rückgratpolymeren sind im allgemeinen mittels bekannter Anticxydantien und/oder UV-Stabilisatoren, wie z. B. substituierter Phenole bzw. Benzene und/oder Benzotriazolderivate, vorstabilisiert.

Als peroxidische Initiatoren können die bekannten Diacylperoxide, wie Dilauroyl- und Dibenzoylperoxid (DLPO, DBPO), und Dialkylperoxidcarbonate, wie Diisopropyl- und Di-(2-ethylhexyl)peroxidicarbonat (DIPP, DEHP), und auch Diazoverbindungen wie 2,2'-Azo-bis(isobutyronitril) verwendet werden.

An die Dispergierung der Reaktionskomponenten MSA und Initiatoren auf dem PP werden keine aufwendigen technischen und technologischen Anforderungen gestellt, da diese – im allgemeinen bei Raumtemperatur – vor dem Aufheizen unmittelbar im Reaktor unter Verwendung der vorhandenen Rührereinrichtung erfolgt. Rührdauer und -geschwindigkeit richten sich dabei vor allem nach Größe und Füllgrad des Reaktors, der in bezug auf seine Form und Ausrüstung denen bekannter Polymerisationsreaktoren bzw. einfacheren („drucklosen“) Rührmaschinen entsprechen kann.

Über den gesamten Polymerisationsabschnitt bleibt das Reaktionsmedium in einem trockenen pulverigen, körnigen oder flockigen bis blättchenförmigen bzw. schuppigen Zustand.

Die Polymerisation des MSA wird bis zu einem Masseumsatz zwischen 60 und 95% geführt und die Zusammensetzung des Pfropfpolymerisationsproduktes mittels eines Trennungsganges (stufenweise Extraktion mit Methanol – Abtrennung des nicht umgesetzten MSA sowie des Homopolymeren PMSA, und Xylen – Abtrennung des ungepfropften PP) bestimmt.

Ausführungsbeispiel

Einem temperierbaren und mit einer Rührvorrichtung ausgestatteten Edelstahlreaktor werden 100 Massenteile (MT) PP mit nachfolgenden Kennwerten (PP-1):

Dichte	0,91 g/cm ³
$\bar{M}_w$	159000
C-Wert	288 µm
Massenanteil der Teilchengrößen	
zwischen 200 und 800 µm	92,0 %
zwischen 20 und 63 µm	5,3 %
Isotaxieindex	92,2 %
Schmelzindex MFI ₁₀ ¹⁹⁰ °C (TGL 25244)	9,8 g/10 min.
Massenanteil Antioxydants	0,005 %
	Octadecyl-3(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat

vorgelegt und 5 MT MSA sowie 1 MT DBPO hinzugefügt und bei Raumtemperatur unter Rührung über einen Zeitraum von 60 min. auf dem PP-1 verteilt. Danach wird der Reaktor innerhalb von 150 min. auf eine Polymerisationstemperatur (T_{pm}) von 85°C aufgeheizt und bei konstanter T_{pm} insgesamt noch weitere 90 min. polymerisiert.

Im Anschluß wird der Reaktor abgekühlt, mit Stickstoff mehrere Male gespült und bei Raumtemperatur eine Produktmenge von 104,2 MT aus dem nahezu wandansatzfreien Reaktor ausgetragen.

Das erhaltene Produkt weist eine ausreichende Fließfähigkeit auf, wie es durch den Schmelzindex ausgewiesen wird:

MFI_{190 °C}^{190 °C} 2,3 g/10 min

Die Extraktion ergibt nachfolgende analytische Kennwerte:

- nicht umgesetzter MSA-Masseanteil, bezogen auf die Gesamtproduktmenge 0,55 %
- Pfropfausbeute PA
(Masseanteil des gepfropften MSA von insgesamt polymerisiertem MSA) 72,3 %
- Pfropfungsgrad PG
(Masseanteil des gepfropften MSA zur vorgelegten PP-Menge) 3,04 %

Analog dem angegebenen Beispiel werden unter Verwendung zweier weiterer Rückgratpolymer (PP-2 und PP-1 in Granulatform mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 1,8 mm; Masseanteil unterhalb 0,8 mm Durchmesser: zwischen etwa 0,5 und 1,0%) sowie DLPO bzw. DiPP als Initiatoren MSA/PP-Pfropfpolymerisationsprodukte mit den in Tabelle 1 angegebenen analytischen Kennwerten hergestellt.

Das in flockiger Form eingesetzte PP-2 weist folgende Parameter auf:

Dichte	0,912 g/cm ³
$\bar{M}_w$	126000
C-Wert	439 µm
Massenanteil der Teilchenausdehnung zwischen 0,2 und 0,8 mm	96,0 %
Isotaxieindex	94,9 %
MFI _{190 °C} ^{190 °C}	5,2 g/10 min.
Massenanteil Antioxydants	0,05 %

Die erfindungsgemäßen polarmodifizierten PP-Produkte bewirken auf Grund ihres Zusatzes zu glasfaserverstärkten Thermoplasten eine Verbesserung der wichtigsten mechanischen Kennwerte der GF-Thermoplast-Verbunde. Die als Polymerbeschichtungsmaterial für metallische Oberflächen eingesetzten polarmodifizierten PP-Produkte weisen gute Haftfestigkeiten auf.

Tabelle 1: Kennwerte für die Herstellung und analytische Charakterisierung der polarmodifizierten PP-Produkte

Lfd. Nr.	Polymerisationsparameter					Pfropfprodukt-Kennwerte		
	Rückgrat- PP 100 MT	MSA (MT)	Init. (MT)	T_{pm} (°C)	Pm-Zeit (h)	PA (%)	PG (%)	MFI _{190 °C} ^{190 °C} (g/10 min.)
1	PP-1	5	1 DBPO	85	2,5/1,5	72,3	3,04	2,3
2	PP-1	10	1 DBPO	90	3,0/2,0	81,5	6,85	1,5
3	PP-1 Granulat	3	0,5 DLPO 0,5 DiPP	80	2,5/1,0	67,5	1,70	4,8
4	PP-2	5	1 DBPO	85	2,0/1,5	79,8	3,30	2,8
5	PP-2	10	0,5 DLPO 1 DBPO	88	3,0/1,5	83,6	7,02	2,0