



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 282 462 A5

4(51) C 08 F 255/02
C 08 F 263/04

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 08 F / 327 872 8	(22)	24.04.89	(44)	12.09.90
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) siehe (73)

(72) Bühler, Konrad, Dr. Dipl.-Chem.; Gebauer, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Eckhardt, Rose-Marie, Dipl.-Ing.; Wurbs, Adolf, Dr. Dipl.-Chem.; Geyer, Jutta; Starke, Wolfgang; Pfitzner, Rolf-Peter, Dipl.-Chem.; Baumann, Hans-Joachim, Dr. Dipl.-Chem., DD

(73) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna 3, 4220, DD

(54) Verfahren zur Herstellung trennmittelfreier nichtblockender Ethylen-Vinylacetat-Copolymerer

(55) EVA-Copolymerer, trennmittelfrei, nichtblockend; Umsetzung; Schmelze; Vinylacetat; Zusatzstoff, organisch; Radikalbildner; Thermoplastkneten; Extruder; Transparenz

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung trennmittelfreier nichtblockender Ethylen-Vinylacetat-Copolymerer. Trennmittelfreie nichtblockende EVA-Copolymere mit hohem Vinylacetatgehalt werden erfindungsgemäß hergestellt, indem ein EVA-Copolymer mit einem Vinylacetatgehalt von 0,20 bis 0,35 kg/kg und einem Schmelzindex von 80 bis 200 g/10 min in der Schmelze bei 400 bis 480 K mit Vinylacetat in Gegenwart von 0,0005 bis 0,01 kg/kg eines organischen Zusatzstoffgemisches aus Aceton, Methylacetat und Vinylpropionat und von 0,0001 bis 0,002 kg/kg eines Radikalbildners, jeweils bezogen auf eingesetztes Vinylacetat, umgesetzt wird, wobei man in dem Reaktionsgemisch 0,05 bis 0,55 kg/kg monomeres Vinylacetat einsetzt. Die Umsetzung in der Schmelze kann im druckdichten Thermoplastkneten oder im Extruder erfolgen. Die trennmittelfreien nichtblockenden Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit hohem Vinylacetatgehalt (0,35 bis 0,65 kg/kg) besitzen infolge ihrer hohen Transparenz wesentlich verbesserte Applikationseigenschaften.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung trennmittelfreier nichtblockender Ethylen-Vinylacetat-Copolymerer mit einem hohen Vinylacetatgehalt durch chemische Modifizierung von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Vinylacetatgehalt von 0,20 bis 0,35 kg/kg und einem Schmelzindex von 80 bis 200 g/10 min (463 K/21,19 N) in der Schmelze bei Temperaturen von 400 bis 480 K mit Vinylacetat in Gegenwart von 0,0005 bis 0,01 kg/kg, bezogen auf eingesetztes Vinylacetat, eines organischen Zusatzstoffgemisches aus Aceton, Methylacetat und Vinylpropionat und von 0,0001 bis 0,002 kg/kg, bezogen auf eingesetztes Vinylacetat, eines Radikalbildners umgesetzt wird, wobei man in dem Reaktionsgemisch 0,05 bis 0,55 kg/kg monomeres Vinylacetat einsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als organisches Zusatzstoffgemisch Mischungen aus 0,05 bis 0,25 kg/kg Aceton, 0,20 bis 0,65 kg/kg Methylacetat und 0,15 bis 0,60 kg/kg Vinylpropionat eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Radikalbildner organische Peroxidverbindungen, wie Dibenzoylperoxid, Di-tert-butylperbenzoat oder Dicumylperoxid, eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Umsetzung in einem Extruder durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Umsetzung in einem druckdichten Thermoplastknetter durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung trennmittelfreier nichtblockender Ethylen-Vinylacetat-Copolymerer mit hohem Vinylacetatgehalt und ist anwendbar in Herstellerbetrieben von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren in der Nachverarbeitungsstufe, wenn Produkte mit guten optischen und elektrischen Eigenschaften gefordert werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, daß Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit einem hohen Vinylacetatgehalt von über 30 Masseanteilen in % bei der Lagerung des Granulats bei Raumtemperatur verblocken und dadurch große Probleme bei der Konfektionierung sowie bei Transport und Umlagerung ergeben.

Weiterhin ist bekannt, zur Verhinderung der Verblockung von Polymergranulaten feste sowie flüssige Trennmittel bei der Konfektionierung zuzusetzen (Schardt, K., Kunststoffe 72 [1982] 8, 461-462; Rathge, G., Kunststoffe 75 [1985] 2, 92-95). Bekannte Trennmittel sind Wachse, Metallseifen, Silikone, Fette und Öle. Von Nachteil bei dem Einsatz von Trennmittelzusätzen ist die begrenzte Verträglichkeit mit dem Polymer sowie die Verschlechterung der optischen und elektrischen Eigenschaften der Produkte.

Bekannte Trennmittelzusatzstoffe zur Verhinderung der Verblockung von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren sind Polymerdispersionen aus Polymethacrylsaureestern (DE 2 148 224), Polyacrylnitril als Pulver (DOS 2 629 705), Copolymere aus Styren und Fumarsäureestern (DAS 2 127 416), Polyethylenoxid bzw. Polypropylenoxid (EP 0 131 707), Talkum (US 3 528 841) sowie langkettige Diamide wie N,N'-Ethylenbisoleamid bzw. N,N'-Dioleyladipamid (EP 0 068 148). Die Aufbringung des Trennmittels auf das Polymergranulat erfolgt nach den bekannten Verfahren der Beschichtung mit der Lösung bzw. Emulsion des Trennmittels oder durch Aufpulvern des pulverförmigen Trennmittels.

Weiterhin ist bekannt, zur Verhinderung der Verblockung von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren eine basische Verseifung der Granulatoberfläche vorzunehmen (DE-OS 2 625 865). Von Nachteil ist dabei der hohe technologische Aufwand und die Änderung der Werkstoffeigenschaften (Dehnung, Flexibilität) der modifizierten Produkte.

Bekannt ist ebenfalls, die Copolymerisation von Ethylen und Vinylacetat nach dem Hochdruck-Masseverfahren in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid als Termonomerem vorzunehmen (DD 138 985). Die resultierenden Terpolymere sind verblockungsbeständig.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung bildet ein technologisch einfaches Verfahren zur Herstellung trennmittelfreier nichtblockender Ethylen-Vinylacetat-Copolymerer mit hohem Vinylacetatgehalt und hoher Transparenz.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch chemische Modifizierung von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren nichtblockende Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit hohem Vinylacetatgehalt herzustellen.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung trennmittelfreier Produkte gelöst, indem erfindungsgemäß ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Vinylacetatgehalt von 0,20 bis 0,35 kg/kg und einem Schmelzindex von 80 bis 200 g/10 min (463 K/21,19 N) in der Schmelze bei Temperaturen von 400 bis 480 K mit Vinylacetat in Gegenwart von 0,0005 bis 0,01 kg/kg, bezogen auf eingesetztes Vinylacetat, eines organischen Zusatzstoffgemisches aus Aceton, Methylacetat und Vinylpropionat und von 0,0001 bis 0,002 kg/kg, bezogen auf eingesetztes Vinylacetat, eines Radikalbildners umgesetzt wird, wobei man in dem Reaktionsgemisch 0,05 bis 0,55 kg/kg monomeres Vinylacetat einsetzt.

Als organisches Zusatzstoffgemisch haben sich insbesondere Zusammensetzungen aus 0,05 bis 0,25 kg/kg Aceton, 0,20 bis 0,65 kg/kg Methylacetat und 0,15 bis 0,60 kg/kg Vinylpropionat als geeignet erwiesen.

Die Umsetzung mit Vinylacetat in Gegenwart von Gemischen organischer Zusatzstoffe und von Radikalbildnern kann mit besonderem Vorteil in Extrudern oder in druckdichten Thermoplastknetern durchgeführt werden. Die erforderlichen Schmelztemperaturen liegen in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei 400 bis 480 K.

Als bekannte Radikalbildner für die Umsetzung in der Schmelze können Peroxide wie Dibenzoylperoxid, Di-tert-butylperbenzoat oder Dicumylperoxid eingesetzt werden. Als günstig erwiesen hat sich eine Radikalbildnerkonzentration im Bereich von 0,0001 bis 0,002 kg/kg, bezogen auf das zur Modifizierung eingesetzte Vinylacetat.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich nichtblockende Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit einem Vinylacetatgehalt im Bereich von 0,35 bis 0,65 kg/kg herstellen.

Obwohl es bekannt ist (z. B. aus DE 2710771, EP 82704, DD 117077, DD 125414; Produkteigenschaften werden nicht beschrieben), Vinylacetat, allerdings immer gemeinsam mit weiteren Monomeren, auf Ethylen-Vinylacetat-Copolymere pfpflanzen zu können, hat es nicht nahegelegen und war daher überraschend, daß eine alleinige Pfpflanzung von Vinylacetat auf Ethylen-Vinylacetat-Copolymere die Herstellung von nichtblockenden Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisaten mit hoher Transparenz ermöglicht.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem ölbeheizten druckdichten Thermoplastknetter üblicher Bauart mit Vakuumentgasung und Austragsextruder, Fassungsvermögen 0,6 m, werden innerhalb von 50 Minuten 250 kg eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymers (Schmelzindex 190 g/10 min bei 463 K und 21,19 N, Vinylacetatgehalt 0,295 kg/kg) bei 405 K aufgeschmolzen. Nach druckdichter Verriegelung wird in die Polymerschmelze innerhalb von 30 min eine Mischung aus 295 kg Vinylacetat, 185 g Dibenzoylperoxid, 50 g Aceton, 70 g Methylacetat und 115 g Vinylpropionat eidosiert und unter Kneten homogenisiert. Nach Temperaturerhöhung auf 425 K wird weitere 15 min homogenisiert, die nicht umgesetzten Reaktanden durch Vakuumentgasung abgetrennt und das modifizierte Ethylen-Vinylacetat-Copolymer über den Austragsextruder ausgetragen und granuliert. Das modifizierte Ethylen-Vinylacetat-Copolymer besitzt einen Schmelzindex von 3 g/10 min bei 463 K und 21,19 N und einen Vinylacetatgehalt von 0,623 kg/kg. Das Produkt ist vollständig transparent und zeigt keine Tendenz zur Verblockung des Granulats.

Beispiel 2

In einen Doppelschneckenextruder mit verlängerter Reaktionszone und Vakuumentgasung (Schneckendurchmesser 60 mm, Temperaturprofil 375/400/410/415/425/440/465/420/400 K, werden über eine Dosierbandwaage 25 kg/h eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymers mit einem Vinylacetatgehalt von 0,23 kg/kg und einem Schmelzindex von 85 g/10 min bei 463 K und 21,19 N eidosiert. Über eine Dosierpumpe wird in die Zone 3 des Extruders Vinylacetat mit einem Gehalt an Aceton von 0,002 kg/kg, Methylacetat von 0,004 kg/kg, Vinylpropionat von 0,003 kg/kg und tert. Butylperbenzoat von 0,0002 kg/kg bei einer Dosiergeschwindigkeit von 8 kg/h eidosiert. Das resultierende modifizierte Ethylen-Vinylacetat-Copolymer besitzt einen Schmelzindex von 1,8 g/10 min bei 463 K und 21,19 N und einen Vinylacetatgehalt von 0,358 kg/kg. Das Produkt ist vollständig transparent und zeigt keine Tendenz zur Verblockung des Granulats.