



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 252 834 A1

4(51) C 08 F 8/12
C 08 F 6/28

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F / 294 748 3

(22) 29.09.86

(44) 30.12.87

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

(72) Hofmann, Ullrich, Dipl.-Chem.; Baumann, Hans-Joachim, Dr. Dipl.-Chem.; Geyer, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Bucka, Hartmut, Dipl.-Ing.; Bergmann, Gerhard, Dipl.-Ing.; Fähnrich, Hans-Georg, Dipl.-Ing.; Hoffmann, Gunter, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Modifizierung von Ethen-Vinylacetat-Copolymeren

(55) Verfahren, Modifizierung, Ethen-Vinylacetat-Copolymere, Modifikatorlösung, Austragsextruder, Reaktionsgefäß, statischer Mischer, Verweilzeit, Vakuumtrocknung, Homogenität, Reinheit.

(57) Die Modifizierung erfolgt unmittelbar im Anschluß an die Synthese nach dem Hochdruckverfahren durch Umsetzung der Copolymerisate mit Lösungen von Metallalkoholen im korrespondierenden Alkohol in der Plastschmelze, wobei erfindungsgemäß die Injektion der Modifikatorlösung in die Copolymerschmelze in der Hochleistungsmischzone des Austragsextruders erfolgt und die den Extruder verlassende Mischung in ein weiteres Reaktionsgefäß, vorteilhafterweise einen statischen Mischer, gepreßt wird, in dem die Reaktanden während einer Verweilzeit von 5 bis 120 Sekunden, vorzugsweise 10 bis 45 Sekunden, weiter vermischt werden und weiterreagieren, und durch anschließende Vakuumtrocknung die bei der Reaktion entstehenden niedermolekularen Substanzen einschließlich des nichtumgesetzten Alkohols entfernt werden. Es werden Endprodukte mit hoher Reinheit und Homogenität erhalten.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Modifizierung von Ethen-Vinylacetat-Copolymeren, unmittelbar im Anschluß an deren Synthese nach dem Hochdruckverfahren, durch Umsetzung der Copolymerisate mit Lösungen von Metallalkoholaten im korrespondierenden Alkohol in der Plastschmelze, die Temperaturen von 373 bis 513 K aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Injektion der Modifikatorlösung in die Copolymerschmelze in der Hochleistungsmischzone des Austragsextruders erfolgt und die den Extruder verlassende Mischung in ein weiteres Reaktionsgefäß gepreßt wird, in dem die Reaktanden während einer Verweilzeit von 5 bis 120 Sekunden weiter vermischt werden und weiterreagieren, und durch anschließende Vakuumentgasung die bei der Reaktion entstehenden niedermolekularen Substanzen einschließlich des nichtumgesetzten Alkohols entfernt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als weiteres an den Austragsextruder anschließendes Reaktionsgefäß ein statischer Mischer eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verweilzeit der Reaktanden in dem weiteren Reaktionsgefäß 10 bis 45 Sekunden beträgt.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung modifizierter Ethen-Vinylacetat-Copolymerer, die durch Umsetzung der Copolymeren mit Lösungen von Metallalkoholaten im korrespondierenden Alkohol in der Plastschmelze erfolgt.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist die Umsetzung vinylesterhaltiger Olefincopolymerisate, speziell Ethen-Vinylacetat-Copolymerer, mit alkoholhaltigen Metallalkoholaten bzw. mit Lösungen von Metallalkoholaten im korrespondierenden Alkohol in der Plastschmelze bekannt. Die Reaktion kann in Knetern (DD-PS 68629, DD-PS 70387, DD-PS 203323), Innenmischern bzw. Extrudern (DD-PS 203324, DD-PS 206900) erfolgen. Als technologisch besonders günstig haben sich Extrusionsmaschinen mit Vakuumentgasung, speziell Doppelschneckenextruder, erwiesen. Allen Verfahren ist jedoch gemeinsam, daß die Modifizierung der Copolymeren in einem gesonderten Arbeitsschritt erfolgt. Es werden deshalb neben anderen Prozessen allein für das Plastizieren des Granulates hohe Energiemengen benötigt.

Es ist weiterhin ein Verfahren zur Entfernung von monomerem Vinylacetat aus Ethen-Vinylacetat-Copolymeren bekannt (DD-PS 219026). Dabei wird die aus der Syntheseanlage kommende, monomeres Vinylacetat enthaltende Copolymerschmelze, im Austragsextruder mit einer Lösung von Alkalimethoxid in Methanol umgesetzt und der entstehende Essigsäuremethylester durch Vakuumentgasung entfernt. Nach diesem Verfahren können modifizierte Ethen-Vinylacetat-Copolymere mit einem Schmelzindex im Bereich von 0,5 bis 100 g/10 min (463 K/21,19 N) und einem Alkoholysegrad von 5 bis 95 % hergestellt werden, die noch maximal 0,001 Ma.-% monomeres Vinylacetat enthalten. Ein wesentlicher Nachteil des Verfahrens besteht darin, daß anstelle der sonst üblichen, relativ kurzen Austragsextruder teurere Doppelschneckenextruder mit einer Schneckenlänge von 25 bis 40 D eingesetzt werden müssen. Außerdem können aufgrund der kurzen Reaktionszeit, je nach Reaktionsbedingungen, nichtumgesetzte Modifikatorreste die Qualität der Endprodukte beeinträchtigen, was besonders bei niedrigen Schmelzindizes der Fall ist.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, nach dem Hochdruckverfahren hergestellte Ethen-Vinylacetat-Copolymere unmittelbar im Anschluß an die Polymersynthese bei geringem technologischen Aufwand zu modifizieren und Endprodukte in hoher Qualität, d. h. mit hoher Reinheit und Homogenität, zu erzeugen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, die Modifizierung der Ethen-Vinylacetat-Copolymerisate im jeweils gewünschten Umfang (d. h. Teil- bis Totalvernetzung und Alkoholysegrad zwischen 5 und 95 %) im Austragsextruder zu ermöglichen, ohne daß der Einsatz teurer Doppelschneckenextruder mit einer Schneckenlänge von 25 bis 40 D und ohne daß der Einsatz größerer Modifikatormengen erforderlich wird.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Modifizierung von Ethen-Vinylacetat-Copolymeren, unmittelbar im Anschluß an deren Synthese nach dem Hochdruckverfahren, durch Umsetzung der Copolymerisate mit Lösungen von Metallalkoholaten im korrespondierenden Alkohol in der Plastschmelze, die Temperaturen von 373 bis 513 K aufweist, indem erfindungsgemäß die Injektion der Modifikatorlösung in die Copolymerschmelze in der Hochleistungsmischzone des Austragsextruders erfolgt und die den Extruder verlassende Mischung in ein weiteres Reaktionsgefäß gepreßt wird, in dem die Reaktanden während einer Verweilzeit von 5 bis 120 Sekunden, vorzugsweise 10 bis 45 Sekunden, weiter vermischt werden und weiterreagieren und durch

anschließende Vakuummentgasung die bei der Reaktion entstehenden niedermolekularen Substanzen einschließlich des nichtumgesetzten Alkohols entfernt werden. Vorteilhaft ist es, als weiteres Reaktionsgefäß einen statischen Mischer einzusetzen.

Der Aufbau der Anlage ist folgender (siehe auch Zeichnung): Dem Niederdruckproduktabscheider (1) ist der Austragsextruder (2) nachgeschaltet, der mit Vakuummentgasung (3) ausgerüstet sein kann. Mit dem Extruder verbunden ist der statische Mischer (4), es folgt die Entgasungsvorrichtung (5) mit Schmelzepumpe (6), Granulator (7). Die Vakuummentgasung nach dem statischen Mischer kann auch in zwei Stufen erfolgen. Das Vakuum wird mittels Vakuumpumpe (8) erzeugt, die Kondensation erfolgt im Kondensator (9). Die Modifikatorlösung wird aus dem Behälter (11) mittels Dosierpumpe (10) in die Hochleistungsmischzone des Extruders eingespritzt.

Als Modifikator werden vorzugsweise Lösungen von Alkalialkoholaten im korrespondierenden Alkohol eingesetzt. Es ist dabei von Vorteil, Alkoholate niedriger Alkohole, z. B. des Methanols, des Ethanols, der Propanole und der Butanole, zu verwenden. Es können die Lösungen der reinen Alkoholate eingesetzt werden, aber auch Lösungen, die einen bestimmten Anteil an Metallhydroxid enthalten.

Die Injektion der Modifikatorlösung erfolgt über eine Dosierpumpe in die Hochleistungsmischzone des Austragsextruders mit nachgeschaltetem statischen Mischer. Im Moment der Zugabe beginnt gleichzeitig die Umsetzung in Form der Vernetzungs- und der Alkoholsereaktion. Aufgrund der intensiven Mischwirkung der Hochleistungsmischzone und der zusätzlichen Verweilzeit der Reaktionsmischung im statischen Mischer werden Produkte mit guter Homogenität erhalten.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Dem Austragsextruder (L/D-Verhältnis: 15) wird aus dem Niederdruckabscheider der Polymersynthese ein Ethen-Vinylacetat-Copolymeres mit einem einpolymerisierten Vinylacetatgehalt von 24,5 Ma.-% und einem Schmelzindex von 200 g/10 min (463 K/21,19 N) zugeführt.

Über eine Dosierpumpe werden der Schmelze im Hochleistungsmischteil des Austragsextruders 3,5 Ma.-%, bezogen auf die Copolymerschmelze, Natriummethylat als 23,5%ige Lösung in Methanol zugegeben. Die Verweilzeit der Reaktionsmischung im statischen Mischer beträgt 30 Sekunden. Die Entfernung der flüchtigen Bestandteile aus der Schmelze erfolgt durch Absaugen an den Entgasungsstutzen des Austragsextruders bei üblichen Bedingungen und in der Entgasungsvorrichtung nach dem statischen Mischer bei einem Druck von 3 bis 4 kPa. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle dargestellt.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Dem im Beispiel 1 beschriebenen Schmelzeaustragsextruder wird aus dem Niederdruckabscheider der Polymersynthese ein Ethen-Vinylacetat-Copolymeres mit einem einpolymerisierten Vinylacetatgehalt von 24,5 Ma.-% und einem Schmelzindex von 198 g/10 min (463 K/21,19 N) zugeführt. Über eine Dosierpumpe erfolgt unmittelbar am Einzug des Extruders die Zugabe von 3,5 Ma.-%, bezogen auf die Copolymerschmelze, Natriummethylat als 23,5%ige Lösung in Methanol. Die Entfernung der flüchtigen Bestandteile erfolgt durch Absaugen an den Entgasungsstutzen des Austragsextruders. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

Tabelle

	Beispiel 1	Beispiel 2
Eingangsprodukt in den Extruder:		
— Vinylacetatgehalt (Ma.-%)	24,5	24,5
— Schmelzindex (g/10 min) bei 463 K/21,19 N	200	198
Ausgangsprodukt aus dem statischen Mischer bzw. Extruder:		
— Vinylacetatgehalt (Ma.-%)	21,3	23,4
— Schmelzindex (g/10 min) bei 463 K/21,19 N	1,7 bis 5,9	12,8 bis 19,3
— titrierbares Natrium (Ma.-%)	0,001	0,09
— Gehalt an Methanol (Ma.-%)	0,016	0,031
— Gehalt an Essigsäuremethylester (Ma.-%)	0,038	0,028

