



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

245473

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 F 8/12

- (22) Přihlášeno 25 02 83
(21) PV 1293-83
(32) (31)(33) Právo přednosti od 15 03 82
(WP C 08 F/238 127) DD
(89) 206 900, DD
(40) Zveřejněno 13 06 85
(45) Vydáno 15 06 87

(75)
Autor vynálezu

RÄTZSCH MANFRED prof. dr., DRESDEN; HOFMANN ULRICH dr.;
GEBAUER MANFRED dipl. chem.; HOFMANN GUNTER dipl. chem.,
HALLE-NEUSTADT; BERGMANN GERHARD dipl. ing., LEIPZIG;
SCHADE HUBERT dr., LEUNA (DD)

- (54) Způsob výroby modifikovaných kopolymerů
olefinů obsahujících vinylový ester

Řešení se týká způsobu výroby modifikovaných kopolymerů olefinů, obsahujících vinylový ester. Modifikace se provádí přeměnou kopolymerů a alkoholáty kovů, obsahujícími alkohol, nebo roztoky alkoholátů kovů v odpovídajícím alkoholu, následkem čehož je možno změnit charakteristiky jakosti produktů daného typu.

Při teplotách 343 až 493 K podle řešení současně paralelně probíhá reakce síťování a alkoholýzy, přičemž se odstraní 5 až 98 % hmot. alkoholu z reagující směsi po 15 až 95 % doby trvání reakce. Podle způsobu je možno vyrobit úplně nebo částečně síťované produkty, ve kterých jsou esterové skupiny zaměněny alkoholózou hydroxylovými skupinami v rozmezí 5 až 95 %.

Название изобретения

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРИЗАТОВ ОЛЕФИНА СОДЕРЖАЩИХ ВИНИЛОВЫЙ ЭФИР

Область применения изобретения

Изобретение касается способа получения сополимеризатов олефина содержащих виниловый эфир, модифицируемых путём конверсии алкоголятами металлов содержащих спирт, вследствие чего возможно изменение качественных характеристик сополимеров данного типа.

Характеристика известных технических решений

Известна сшивка сополимеризатов олефина содержащих виниловый эфир с алкоголятами металлов, напр. щелочными алкоголятами (DL-PS 70388) при температурах 333 - 523 К.

Известно также омыление сополимеризатов олефина содержащих виниловый эфир в присутствии алкоголятов или спиртовых щелочей (DL-PS 107938). В качестве средства омыления могут быть использованы напр. гидроокись натрия, растворенная в метиловом спирте, или гидроокись калия, растворенная в этиловом спирте. Однако для алкоголиза известны также растворы алкоголятов металлов в соответствующем спирте, напр. алкоголиз сополимеров этилена с винилацетатом в метиловом спирте при температурах реакции в области 373 - 503 К.

По указанному способу целенаправленная сшивка и омыление сополимеризатов олефина, содержащих виниловый эфир, невозможны.

245473

Цель изобретения

Целью изобретения является модификация сополимеризатов олефина, содержащих виниловый эфир, путём конверсии алкоголятами металлов, содержащими спирт.

Изложение сущности изобретения

В основу изобретения положена задача оказания влияния на реакции, протекающие при конверсии сополимеризатов олефина, содержащих виниловый эфир, с алкоголятами металлов, содержащими спирт так, чтобы возможно было получить целенаправленно частично или полностью сшитые продукты с определённой степенью гидролиза.

Эта задача решается способом получения модифицированных сополимеризатов олефина, содержащих виниловый эфир, в частности модифицированных сополимеризатов этилена с винилацетатом, путём конверсии сополимеров с алкоголятами металлов, содержащими спирт или растворами алкоголятов металлов в соответствующем спирте при температурах плавления 343 - 493 К так, что целенаправленно получить частично или полностью сшитые продукты, в которых эфирные группы заменяются путём алкоголиза на 5 - 95 % гидроксильными группами, причём согласно изобретению одновременно параллельно протекающие реакции алкоголиза и сшивки подвергаются влиянию путём удаления 5 - 93 масс.% спирта из реакционной смеси после 15 - 95% времени пребывания пластмассового расплава, рассчитанного на общее время пребывания пластмассового расплава, в перерабатывающем аппарате.

Конверсии проводятся известным образом в указанной области температуры, причём в качестве реагента модификации преимущественно используются растворы щелочных алкоголятов в соответствующем спирте. Преимущественно применение алкоголятов низких спиртов, напр. метилового спирта, этилового спирта, пропанолов и бутанолов. Но можно также использовать соли металлов высших спиртов, напр. пальмитилат натрия или додецилат натрия.

Модификация может проводиться в смесителях с закрытой чашей и экструдерах, причём двухшнековые экструдеры представляют наиболее выгодный технологический вариант.

245473

Удаление определённых долей спирта происходит напр. при помощи вакуумной дегазации. Полученные на выходе из экструдера продукты реакции могут быть более или менее сильно вспучены и в этом случае после модификации они должны быть подвергнуты дегазации. Время пребывания реакционной смеси зависит от реакционной способности алкоголята, от концентрации свободного спирта в соответствующем алкогольте, от температуры а также от вида и геометрии аппаратов обработки пластических масс. При модификации сополимеризатов этилена с винилацетатом с щелочными алкогольтами содержащими спирт в двухшнековом экструдере целесообразно время пребывания 0,5 - 5 мин. при вышеуказанных условиях. Однако возможно также более длинное время пребывания.

Примеры осуществления:

Пример I

При температуре 463 К сополимеризат этилена с винилацетатом с содержанием винилацетата 31,5 масс.% и индексом расплава 175 г/10 мин. подаётся при расходе 2,0 кг/час через двухшнековый экструдер с диаметром шнека 28 мм и длиной шнека 929 мм. Температуры отдельных обогревательных зон находятся в области 403 - 473 К. В пластмассовый расплав вводится при помощи дозирующего насоса 160 мл/час раствора метилата натрия, обладающего содержанием метилата натрия 7,5 масс.%. После времени пребывания реакционной смеси в экструдере 20 секунд на расстоянии 130 мм от места ввода удаляется 60 масс.% свободного метанола из пластмассового расплава путём вакуумной дегазации. Выходящий из экструдера экструдат пучится немного посредством испаряющегося метанола. После прохождения через систему охлаждения экструдат гранулируется. Полученный продукт, в котором 34% ацетатных групп омылены, имеет светло-жёлтую окраску. Индекс расплава, измеренный при 463 К, находится в области 27 - 35 г/ 10 мин..

Пример 2 (пример сравнения)

Согласно примеру I к сополимерам этилена с винилацетатом добавляется, как выше описано, раствор метилата натрия. Удаление свободного метанола путём вакуумной дегазации не происходит. Время пребывания реакционной смеси в экструдере составляет примерно I минуту. Выходящий из экструдера экструдат сильно пучится посредством испаряющегося метанола. Получают твёрдый, жёлто-белый продукт, в котором 7I % ацетатных групп омылены. Индекс расплава, измеренный при 463 К, находится в области I2I - I34 г/ IO мин..

Пример 3

Согласно примеру I к сополимерам этилена с винилацетатом добавляется, как выше описано, раствор метилата натрия. На расстоянии I30 мм от места ввода метилата натрия в метаноле удаляется 98 масс.% свободного метанола из пластмассового расплава при помощи вакуумной дегазации. Выходящий из экструдера экструдат имеет прозрачную и светло-жёлтую окраску. 5 % ацетатных групп, содержащихся в исходном продукте, омылены. Индекс расплава, измеренный при 463 К, находится в области 2,3 - 5,1 г/ IO мин..

Пример 4

Согласно примеру I к сополимерам этилена с винилацетатом добавляется, как выше описано, раствор метилата натрия. На расстоянии 450 мм от места ввода метилата натрия в метаноле удаляется 98 масс.% свободного метанола из полимерного расплава после около 45 секунд времени пребывания реакционной смеси в экструдере путём вакуумной дегазации. Выходящий из экструдера экструдат имеет прозрачную и светло-жёлтую окраску. Индекс расплава полученного продукта, измеренный при 463 К, находится в области I8 - 25 г/ IO мин.. 45 % ацетатных групп, содержащихся в исходном продукте, омылены.

245473

Пример 5

Сополимеризат этилена с винилацетатом, содержащий 31,5 вес.% винилацетата и обладающий индексом расплава 175 г/ 10 мин. при температуре 463 К подаётся при расходе 2,0 кг/час через описанный в примере I двухшнековый экструдер. Температуры отдельных обогревательных зон находятся в области 383 - 433 К. К пластмассовому расплаву дозируются под атмосферой инертного газа на расстоянии 380 мм от загрузочного отверстия 18,5 г/час твёрдого метилата натрия, содержащего 49 масс.% свободного метанола. Время пребывания реакционной смеси в экструдере составляет примерно 1 минуту. Выходящий из экструдера экструдат пучится немного посредством испаряющегося метанола. После прохождения через охлаждающую систему экструдат гранулируется. Получают продукт, который имеет светло-жёлтую окраску, в котором 17 % ацетатных групп омылены. Индекс расплава, измеренный при 463 К, находится в области 20 - 25 г/ 10 мин.

Пример 6

Согласно примеру I к сополимерам этилена с винилацетатом добавляется 18,5 г/час твёрдого метилата натрия, содержащего метанол. На расстоянии 130 мм от места ввода удаляется 97 масс.% свободного метанола из пластмассового расплава посредством вакуумной дегазации. Экструдат, выходящий из экструдера, имеет прозрачную и светло-жёлтую окраску. Получают продукт, в котором 3 % ацетатных групп омылены. Индекс расплава, измеренный при 463 К, находится в области 3,1 - 6,2 г/ 10 минут.

245473

Формула изобретения

Способ получения модифицированных сополимеризатов олефина содержащих виниловый эфир, в особенности сополимеризатов этилена с винилацетатом, путём превращения сополимеров с алкоголятами металлов, содержащими спирт, или растворами алкоголятов металлов в соответствующем спирте при температурах плавления 343 - 493 К, причём можно получить целенаправленно частично или полностью сшитые продукты, в которых эфирные группы заменены путём алкоголиза в пределах 5 - 95% гидроксильными группами, отличающийся тем, что одновременные, параллельно протекающие реакции алкоголиза и сшивки подвергаются влиянию с тем, что после 15 - 95 % времени пребывания пластмассового расплава, рассчитанного на общее время пребывания пластмассового расплава, в перерабатывающем аппарате удаляется доля 5 - 98 масс.% спирта из реакционной смеси.

245473

Аннотация

Изобретение касается способа получения модифицированных сополимеризатов олефина содержащих виниловый эфир. Модификация проводится путём превращения сополимеров с алколюлятами металлов, содержащими спирт или растворами алколюлятов металлов в соответствующем спирте, вследствие чего можно изменить качественные характеристики продуктов данного типа.

При температурах в области 343 - 493 К согласно изобретению одновременные, параллельно протекающие реакции сшивки и алколюлиза подвергаются влиянию посредством удаления 5 - 98 масс.% спирта из реакционной смеси после 15 - 95 % времени пребывания. Согласно этому способу можно получить целенаправленно частично или полностью сшитые продукты, в которых эфирные группы заменены путём алколюлиза в пределах 5 - 95 % гидроксильными группами.

245473

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby modifikovaných kopolymerů olefinů s vinylovými estery, zejména výroby kopolymerů etylenu s vinylacetátem reakcí kopolymerů s alkoholáty kovů, obsahujícími alkohol, nebo roztoky alkoholátů kovů, v odpovídajícím alkoholu při teplotách tání 343 až 493 K, přičemž je možno získat částečně nebo zcela síťované produkty, ve kterých jsou esterové skupiny zaměněny alkoholózou v rozmezí 5 až 95 % hydroxylovými skupinami, vyznačující se tím, že současně paralelně probíhají reakce alkoholýzy a síťování, přičemž po 15 až 95 % doby trvání reakce, počítáno na celkový čas setrvání taveniny plastu ve zpracovávajícím zařízení, se odstraňuje 5 až 98 % hmot. alkoholu z reagující směsi.

Uznáno vynálezem na základě výsledků expertízy, provedené Úřadem pro vynálezectví a patentnictví, Berlín, DD.