



PATENTSCHRIFT

206 900

ISSN 0433-6461

(11)

Int.Cl.³

3(51) C 08 F 8/12

C 08 J 3/24

MIT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

| WP C 08 F/ 2381 270 (22) 15.03.82 (45) 08.02.84

| VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULRICH"/DD;
| RAETZSCH, MANFRED, PROF. DR. DIPL.-CHEM.; HOFMANN, ULLRICH, DR. DIPL.-CHEM.;
| GEBAUER, MANFRED, DIPL.-CHEM.; HOFFMANN, GUNTER, DIPL.-CHEM./DD;
| BERGMANN, GERHARD, DIPL.-ING.; SCHADE, HUBERT, DR. DIPL.-CHEM./DD;
| siehe (72)
| VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULRICH" FOIP 4220 LEUNA 3

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG MODIFIZIERTER VINYLESTERHALTIGER OLEFINCOPOLYMERISATE

|7) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung modifizierter, vinylesterhaltiger
olefincopolymerisate. Die Modifizierung erfolgt durch Umsetzung der Copolymeren mit
koholhaltigen Metallalkoholaten oder mit Lösungen von Metallalkoholaten im
correspondierenden Alkohol, wodurch die Qualitätsmerkmale solcher Produkte variiert werden
können. Bei Temperaturen im Bereich zwischen 343 und 493 K werden erfindungsgemäß die
gleichzeitig nebeneinander ablaufenden Vernetzungs- und Alkoholysereaktionen durch Entfernen
von 5 bis 98 Ma.-% des Alkohols aus der Reaktionsmischung nach 15 bis 95 % der Verweilzeit
beeinflußt. Nach diesem Verfahren können gezielt teil- bis totalvernetzte Produkte erhalten werden,
in denen die Estergruppierungen durch Alkoholyse in den Grenzen von 5% bis 95% durch
hydroxylgruppen ersetzt sind.

238127 0

VEB Leuna-Werke
Walter Ulbricht!!

Leuna, 18.02.82

LP 8152

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung modifizierter vinylesterhaltiger Olefincopolymerisate

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung vinyl-esterhaltiger Olefincopolymerisate, die durch Umsetzung mit alkoholhaltigen Metallalkoholaten modifiziert werden, wodurch die Qualitaetsmerkmale solcher Copolymeren variiert werden koennen.

Charakteristik der bekannten technischen Loesungen

Es ist bekannt, vinylesterhaltige Olefincopolymerisate, mit Metallalkoholaten, beispielsweise Alkalialkoholaten (DL-PS 70388), bei Temperaturen zwischen 333 und 523 K zu vernetzen. Weiterhin ist bekannt, vinylesterhaltige Olefincopolymerisate in Gegenwart von Alkoholaten oder alkoholischen Laugen zu verseifen (DL-PS 107938). Als Verseifungsmittel koennen z.B. Natriumhydroxid, geloest in Methanol, bzw. Kaliumhydroxid, geloest in Ethanol, eingesetzt werden. Zur Alkoholyse sind aber auch Loesungen von Metallalkoholaten im korrespondierenden

Alkohol bekannt, z.B. die Alkoholyse von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren in Methanol bei Reaktionstemperaturen im Bereich von 373 bis 503 K.

Nach den genannten Verfahren ist eine gezielte Vernetzung und Verseifung von vinylesterhaltigen Olefincopolymerisaten nicht möglich.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, vinylesterhaltige Olefincopolymerisate durch Umsetzung mit alkoholhaltigen Metallalkoholaten zu modifizieren.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, die bei der Umsetzung von vinylesterhaltigen Olefincopolymerisaten mit alkoholhaltigen Metallalkoholaten ablaufenden Reaktionen so zu beeinflussen, dass gezielt teil- bis totalvernetzte Produkte mit definiertem Hydrolysegrad erhalten werden können.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung modifizierter vinylesterhaltiger Olefincopolymerisate, insbesondere von modifizierten Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisaten, durch Umsetzung der Copolymeren mit alkoholhaltigen Metallalkoholaten oder Lösungen von Metallalkoholaten im korrespondierenden Alkohol bei Schmelztemperaturen von 343 bis 493 K, so dass gezielt teil- bzw. totalvernetzte Produkte erhalten werden, in denen die Estergruppierungen durch Alkoholyse zu 5 bis 95 % durch Hydroxylgruppen ersetzt sind, wobei erfindungsgemäß eine Beeinflussung der gleichzeitig nebeneinander ablaufenden Alkoholyse- und Vernetzungsreaktion vorgenommen wird, indem nach einer Verweilzeit der Plastschmelze von 15 bis 95 %, bezogen auf die Gesamtverweilzeit der Plastschmelze in der Verarbeitungsmaschine, ein Anteil von 5 bis 98 Ma.-% an Alkohol aus der Reaktionsmischung entfernt wird.

Die Umsetzungen werden in an sich bekannter Weise im genannten Temperaturbereich durchgeführt, wobei als Modifizierungsagens

vorzugsweise Lösungen von Alkalialkoholaten im korrespondierenden Alkohol eingesetzt werden. Es ist von Vorteil, Alkoholate niederer Alkohole, z.B. des Methanols, des Ethanols, der Propanole und der Butanole, zu verwenden. Es können aber auch Metallsalze höherer Alkohole, z.B. Natrium-palmitylat oder Natriumdodecylat, eingesetzt werden. Die Modifizierung kann in Innenmischern und Extrusionsmaschinen erfolgen, wobei Doppelschneckenextruder die technologisch günstigste Variante darstellen. Das Entfernen definierter Anteile des Alkohols erfolgt z.B. durch Vakuumgasung. Die am Extruderende erhaltenen Reaktionsprodukte können durch den entweichenden restlichen Alkohol mehr oder weniger stark aufgebläht sein und müssen in diesem Fall im Anschluss an die Modifizierung entgast werden. Die Verweilzeit der Reaktionsmischung ist von der Reaktivität des Alkoholats, von der Konzentration des freien Alkohols im jeweiligen Alkoholat, der Temperatur sowie der Art und Geometrie der Plastverarbeitungsmaschine abhängig. Bei der Modifizierung von Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisaten mit alkoholhaltigen Alkalialkoholaten im Doppelschneckenextruder zum Beispiel sind Verweilzeiten von 0,5 bis 5 min bei den o.g. Reaktionsbedingungen zweckmäßig. Es sind aber auch längere Verweilzeiten möglich.

Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1

Ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat mit einem Vinylacetatgehalt von 31,5 Ma.-% und einem Schmelzindex von 175 g/10 min. bei 463 K wird mit einem Durchsatz von 2,0 kg/h durch einen Doppelschneckenextruder mit einem Schneckendurchmesser von 28 mm und einer Schneckenlänge von 929 mm gegeben. Die Temperaturen der einzelnen Heizzonen liegen im Bereich von 403 bis 473 K. In die Plastschmelze werden 160 ml/h einer Natriummethylat-Lösung, die einen Natriummethylatgehalt von 7,5 Ma.-% aufweist, mittels einer Dosierpumpe eingespritzt.

130 mm nach der Einspritzstelle werden nach einer Verweilzeit des Reaktionsgemisches im Extruder von 20 Sekunden mittels Vakuumentgasung 60 Masse-% des freien Methanols aus der Plastschmelze entfernt.

Der den Extruder verlassende Strang wird durch verdampfendes Methanol etwas aufgeblaehlt. Nach Durchlaufen einer Kuehlwanne wird der Strang granuliert. Das erhaltene Produkt, in dem 34 % der Acetatgruppen verseift sind, ist hellgelb gefaerbt. Der Schmelzindex, gemessen bei 463 K, liegt im Bereich von 27 bis 35 g/10 Minuten.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel):

Gemaess Beispiel 1 wird dem Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren wie oben beschrieben Natriummethylat-Loesung gegeben. Eine Entfernung von freiem Methanol mittels Vakuumentgasung erfolgt nicht. Die Verweilzeit der Reaktionsmischung im Extruder beträgt etwa 1 Minute.

Der den Extruder verlassende Strang wird durch verdampfendes Methanol stark aufgeblaehlt. Man erhaelt ein hartes, gelblich-weisses Produkt, in dem 71 % der Acetatgruppen verseift sind. Der Schmelzindex, gemessen bei 463 K, liegt im Bereich von 121 bis 134 g/10 Minuten.

Beispiel 3

Gemäss Beispiel 1 wird zu dem Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren wie oben Natriummethylat-Loesung gegeben. 130 mm nach der Einspritzstelle fuer methanolisches Natriummethylat werden mittels Vakuumentgasung 98 Masse-% des freien Methanols aus der Plastschmelze entfernt. Der den Extruder verlassende Strang ist transparent und hellgelb gefaerbt. Es sind 5 % der im Ausgangsprodukt enthaltenen Acetatgruppen verseift. Der Schmelzindex, gemessen bei 463 K, liegt im Bereich von 2,3 bis 5,1 g/10 Minute.

Beispiel 4

Gemaess Beispiel 1 wird zu dem Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren wie oben Natriummethylat-Loesung gegeben.

450 mm nach der Einspritzstelle fuer methanolisches Natrium-methylat werden nach einer Verweilzeit des Reaktionsgemisches im Extruder von ca. 45 Sekunden mittels Vakuumentgasung 98 Masse-% des freien Methanols aus der Polymerschmelze entfernt.

Der den Extruder verlassende Strang ist transparent und hell-gelb gefaerbt. Der Schmelzindex des erhaltenen Produktes, gemessen bei 463 K, liegt im Bereich von 18 bis 25 g/10 min. 45 % der im Ausgangsprodukt enthaltenen Acetatgruppen sind verseift.

Beispiel 5

Ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat mit einem Vinylacetat-gehalt von 31,5 Gew.-% und einem Schmelzindex von 175 g/10 min. bei 463 K wird mit einem Durchsatz von 2,0 kg/h durch einen im Beispiel 1 beschriebenen Doppelschneckenextruder gegeben. Die Temperaturen der einzelnen Heizzonen liegen im Bereich 383 bis 433 K. In die Plastschmelze werden 380 mm vom Einfuell-schacht entfernt 18,5 g/h eines festen Natriummethylats, das 49 Masse-% freies Methanol enthaelt, unter Inertgasatmosphaere zudosiert. Die Verweilzeit der Reaktionsmischung im Extruder betraegt etwa 1 Minute.

Der den Extruder verlassende Strang wird durch das verdampfen-de Methanol etwas aufgeblaeh. Nach Durchlaufen einer Kuehl-wanne wird der Strang granuliert. Man erhaelt ein hellgelb gefaerbtes Produkt, in dem 17 % der Acetatgruppen verseift sind. Der Schmelzindex, gemessen bei 463 K, liegt im Bereich von 20 bis 25 g/10 Minuten.

Beispiel 6

Gemaess Beispiel 1 werden zu dem Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren 18,5 g/h eines festen, methanolhaltigen Natriummethylats

gegeben. 130 mm nach der Zugabestelle werden mittels Vakuum-entgasung 97 Masse-% des freien Methanols aus der Plastschmelze entfernt.

Der den Extruder verlassende Strang ist transparent und hell-gelb gefärbt. Es wird ein Produkt erhalten, in dem 3 % der Acetatgruppen verseift sind. Der Schmelzindex, gemessen bei 463 K, liegt im Bereich von 3,1 bis 6,2 g/10 Minuten.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung modifizierter vinylesterhaltiger Olefincopolymerisate, insbesondere von Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisaten, durch Umsetzung der Copolymeren mit alko-holhaltigen Metallalkoholaten oder Lösungen von Metall-alkoholaten im korrespondierenden Alkohol bei Schmelztem-peraturen von 343 bis 493 K, wobei gezielt teil- bis totalvernetzte Produkte erhalten werden können, in denen die Estergruppierungen durch Alkoholyse in den Grenzen von 5 bis 95 % durch Hydroxylgruppen ersetzt sind, dadurch gekennzeichnet, dass eine Beeinflussung der gleichzeitig nebeneinander ablaufenden Alkoholyse- und Vernetzungs-reaktion vorgenommen wird, indem nach einer Verweilzeit der Plastschmelze von 15 bis 95 %, bezogen auf die Gesamt-verweilzeit der Plastschmelze in der Verarbeitungsmaschine, ein Anteil von 5 bis 98 Ma.-% an Alkohol aus der Reaktions-mischung entfernt wird.