



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

214 394

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 17 12 80
(21) PV 8911-80

(51) Int. Cl.³C 08 F 255/02

(40) Zverejnené 15 09 81
(45) Vydané 01 06 84

(75)

Autor vynálezu

CITOVICKÝ PAVOL ing.CSc.

MEJZLÍK JIŘÍ ing.CSc.

CHRÁSTOVÁ VIERA ing.CSc., BRATISLAVA

BENČ GABRIEL ing., VRÁBLE

MIKULÁŠOVÁ DARINA prof.ing.DrSc., BRATISLAVA

MAJER JOSEF RNDr.CSc., BRNO

ŠIMEK MILAN ing., MAKOV

(54)

Sposob chemickej modifikácie oxidovaného izotaktického polypropylénu

1

Vynález sa týka spôsobu chemickej modifikácie polypropylénového prášku, fólie alebo vlákna akrylovými, resp. metakrylovými esterami vo vodnej emulzii.

Pri doterajšej chemickej modifikácii polypropylénu sa pracovalo zväčša v bloku, suspenzii, s monomérom v plynnej fáze alebo v roztoku. Iniciačné centrá sa vytvárali rôznou technikou, ako radiačne, elektrickým výbojom, oxidačne alebo prídavkom peroxidických látok. Niektoré z uvedených spôsobov chemickej modifikácie majú značné nevýhody, z ktorých najväčšou je súčinná tvorba väčšieho množstva homopolyméru. Ďalej je to používanie komplikovaných polymerizačných systémov, vyšších teplôt, príp. nízka aktivita látok urýchľujúcich polymerizáciu. Obtiažna tiež býva izolácia a čistenie produktu od ostatných zložiek systému. Výhodná chemická modifikácia polypropylénu polárnymi monomérmi, esterami kyseliny akrylovej, resp. metakrylovej vo vodnej emulzii aktivovaná chelátom dvojmočného železa za prítomnosti vodonerozpustnej kvapalnej organickej fázy, použiteľná ako pre polypropylénový prášok, fólie, tak i vlákna nebola popísaná. Je však známe, že podľa AO č. 198849 z 28. 12. 1979 je možné v emulzii polypropylén modifikovať vodonerozpustným esterom kyseliny metakrylovej, nie však za prítomnosti uvedených organických látok.

Nevýhody doterajšieho stavu techniky sú odstránené podľa vynálezu spôsobom chemickej modifikácie oxidovaného izotaktického polypropylénu vo forme prášku, fólie alebo vlákna polárnymi monomérmi ako metyl- až pentylakrylátom, resp. metyl- až pentylmetakrylátom vo vodnom emulznom systéme, ktorého podstatou je, že sa pri teplotách 20 až 30 °C po dobu 3 až 9 hodín modifikuje očkovaním 70 až 100 hm. d. oxidovaného izotaktického polypropylénu s obsahom 0,02 až 0,08 hm. % hydroperoxidického kyselika za prítomnosti 100 hm. d. monoméru zvoleného z homologických radov, obsahujúcich metyl- až pentylakrylát, resp. metyl- až pentylmetakrylát v emulznom systéme, vytvorenom 2 až 7 hm. d. iónového emulgátora, 460 až 1780 hm. d. vody, za prítomnosti vodонераzpustnej organickej fázy, ako napríklad benzénu, n-hexánu a etylacetátu v množstve 130 až 1250 hm. d., pričom je reakcia aktivovaná 0,6 až 2,8 hm. d. heptahydrátu síranu železnatého a 0,5 až 2,2 hm. d. trietyléntetramínu a že po skončení polymerizácie sa produkt izoluje od emulzie odfiltrovaním.

Izotaktický propylén podľa vynálezu je oxidovaný pri izbovej teplote kyslíkom obsahujúcim ozón. Naoxydovaný polymér pôsobí v polymerizačnom systéme ako heterogénny iniciátor polymerizácie vo vodnej emulzii. Používať nízke teploty pri reakcii umožňuje prítomnosť aktivátora iniciátora, složeného z FeSO_4 a trietyléntetramínu v mólovom pomere 2 : 3. Jeho úlohou je rozkladať peroxidy viazané na polypropyléne, pričom vzniklé radikály viazané na tuhú fázu sú iniciačnými centrami modifikácie. Pre modifikačnú reakciu je výhodné používať nízku koncentráciu emulgátora, potrebnú na sprostredkovanie kontaktu reagujúcich látok na povrchu polypropylénu. I za týchto podmienok systém produkuje čiastočne i nenaviazaný homopolymér. Pre akrylové a metakrylové estery ho možno znížiť pod hranicu 10 % konverzie monoméru pridaním niektorých organických látok do systému. Sú to vodонераzpustné polárne i nepolárne rozpúšťadla ako etylacetát, benzén a n-hexán, ktoré sú za určitých podmienok schopné obmedziť homopolymerizáciu i o 50 % relatívnych pri súčasnom zachovaní výťažku modifikácie (ako je to u akrylových esterov), prípadne i zvýšiť % monoméru, tvoriace naviazaný polymér o 10 - 15 % (ako je to u metakrylových esterov). Takáto polymerizácia už prebieha značnou rýchlosťou do vysokej konverzie s veľkou prevahou tvorby modifikovaného polypropylénu. Tuhú fázu, obsahujúcu nezmenený polypropylén a polypropylén modifikovaný možno oddeliť od emulzie odfiltrovaním. Vo filtráte sa nachádzajú ostatné zložky systému vrátane homopolyméru. Pred skončením polymerizácie sa do systému pridáva chelatačné činidlo, ktoré viaže železo do pevného chelátu a umožní odstránenie jeho zvyškov z povrchu modifikovaného polyméru jednoduchým vymývaním.

Spôsob chemickej modifikácie izotaktického polypropylénu vo forme prášku, fólie a vlákna akrylovými a metakrylovými esterami podľa vynálezu je bližšie uvedený v nasledujúcich príkladoch, pričom sa iba ne tieto príklady neobmedzuje.

Príklad 1

Do polymerizačnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v poradí: 100 hm.d. práškoveho polypropylénu (0,04 % aktívneho kyslíka), 1 hm.d. síranu železitého, heptohydrátu $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,8 hm.d. trietyléntetramínu, 4,3 hm.d. emulgátora Mersol H, 460 hm.d. vody, 630 hm.d. benzénu a 100 hm.d. destiláciou prečisteného metylmetakrylátu. Po uzavretí sa polymerizačná nádoba otáča vo vodnom termostate.

Polymerizácia prebieha pri 30 °C. Po určenom čase polymerizácie sa do emulzie zamieša 3,4 hm.d. dvojsodnej soli kyseliny etyléndiamíntetraoctovej (Chelaton III) a na sklenom filtri sa zachytí tuhá fáza, obsahujúca nezmenený polypropylén a polypropylén modifikovaný metylmetakrylátom, premyje sa vodou a vysuší. Z emulzie prešlej fritou sa metylalkoholom vyrába homopolymér. Výsledok polymerizácie sa vyjadrí ako % zreagovaného monoméru, počítané na hmotnosť pôvodného monoméru zvlášť pre polymér naviazaný na polypropylén, zvlášť pre homopolymér. Po 6 hodinovej polymerizácii 87,2 % z pôvodného monoméru sa naviaže na polypropylén a 3,4 % vytvorí homopolymér.

Príklad 2

Do polymerizačnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v poradí: 90 hm.d. polypropylénového vlákna (2,5 den/38 mm, 0,06 % aktívneho kyslíka), 1,7 hm.d. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1,4 hm.d. trietyléntetramínu, 4,4 hm.d. emulgátora Mersol H, 1780 hm.d. vody, 840 hm.d. benzénu a 100 hm.d. destiláciou prečisteného etylmetakrylátu.

Polymerizácia a spracovanie sa robí tým istým postupom ako v príklade 1 s tým rozdielom, že na konci polymerizácie sa pridá do reakčnej zmesi 4,8 hm.d. Chelatonu III. Po 9 hodinovej polymerizácii 71,5 % z pôvodného monoméru sa naviaže na polypropylén a 6,1 % vytvorí homopolymér.

Príklad 3

Do polymerizačnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v poradí: 80 hm.d. práškoveho polypropylénu (0,02 % aktívneho kyslíka), 0,7 hm.d. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,6 hm.d. trietyléntetramínu, 3,3 hm.d. emulgátora Mersol H, 580 hm.d. vody, 300 hm.d. etylacetátu a 100 hm.d. destiláciou prečisteného propylmetakrylátu.

Polymerizácia a spracovanie sa robí tým istým postupom ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa na konci polymerizácie pridá do reakčnej zmesi 2,5 hm.d. Chelatonu III. Po 6 hodinovej polymerizácii 85,6 % z pôvodného monoméru sa naviaže na polypropylén a 7,7 % vytvorí homopolymér.

Príklad 4

Do polymerizačnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v poradí:

70 hm.d. práškoveho polypropylénu (0,04 % aktívneho kyslíka), 0,7 hm.d. síranu železitého . heptohydrátu $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,6 hm.d. trietyléntetramínu, 2 hm.d. emulgátora Mersol H, 640 hm.d. vody, 130 hm.d. n-hexánu a 100 hm.d. destiláciou prečisteného butylmetakrylátu.

Polymerizácia a spracovanie sa robí tým istým postupom ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa na konci polymerizácie pridá do reakčnej zmesi 2,5 hm.d. Chelatonu III. Po 3 hodinovej polymerizácii 79,8 % z pôvodného monoméru sa naviaže na polypropylén a 7,7 % vytvorí homopolymér.

Príklad 5

Do polymerizačnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v poradí: 75 hm.d. práškoveho polypropylénu (0,04 % aktívneho kyslíka), 0,7 hm.d. síranu železitého . heptohydrátu $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,6 hm.d. trietyléntetramínu, 3,5 hm.d. emulgátora Mersolu H, 560 hm.d. vody, 280 hm.d. benzénu a 100 hm.d. destiláciou prečisteného pentylmetakrylátu.

Polymerizácia a spracovanie sa robí tým istým postupom ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa na konci polymerizácie pridá do reakčnej zmesi 2,5 hm.d. Chelatonu III. Po 4 hodinovej polymerizácii 89,0 % z pôvodného monoméru sa naviaže na polypropylén a 9,3 % vytvorí homopolymér.

Príklad 6

Do polymerizačnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v poradí: 90 hm.d. polypropylénovej fólie (hrúbka 0,16 mm, 0,08 % aktívneho kyslíka), 2,8 hm.d. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 2,2 hm.d. trietyléntetramínu, 7 hm.d. emulgátora Mersol H, 1670 hm.d. vody, 1250 hm.d. etylacetátu a 100 hm.d. destiláciou prečisteného metylakrylátu.

Polymerizácia a spracovanie sa robí tým istým postupom ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa na konci polymerizácie pridá do reakčnej zmesi 9,4 hm.d. Chelatonu III. Po 7 hodinovej polymerizácii 68,4 % z pôvodného monoméru sa naviaže na polypropylén a 8,7 % vytvorí homopolymér.

Príklad 7

Do polymerizačnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v poradí: 100 hm.d. práškoveho polypropylénu (0,04 % aktívneho kyslíka), 1,1 hm.d. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,9 hm.d. trietyléntetramínu, 5 hm.d. emulgátora Mersol H, 560 hm.d. vody, 770 hm.d. etylacetátu a 100 hm.d. destiláciou prečisteného etylakrylátu.

Polymerizácia a spracovanie sa robí tým istým postupom ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa na konci polymerizácie pridá do reakčnej zmesi 3,8 hm.d. Chelatonu III. Po 6 hodinovej polymerizácii 86,0 % z pôvodného monoméru sa naviaže na polypropylén a 8,8 % vytvorí homopolymér.

Príklad 8

Do polymerizačnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v poradí: 90 hm.d. práškoveho polypropylénu (0,04 % aktívneho kyslíka), 1 hm.d. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,8 hm.d. trietyléntetramínu, 2,5 hm.d. emulgátora Mersol H, 530 hm.d. vody, 330 hm.d. n-hexánu a 100 hm.d. destiláciou prečisteného propylakrylátu.

Polymerizácia a spracovanie sa robí tým istým postupom ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa na koniec polymerizácie pridá do reakčnej zmesi 3,4 hm.d. Chelatonu III. Po 5 hodinovej polymerizácii 83,4 % z pôvodného monoméru sa naviaže na polypropylén a 8,8 % vytvorí homopolymér.

Príklad 9

Do polymerizačnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v poradí: 80 hm.d. práškoveho polypropylénu (0,04 % aktívneho kyslíka), 0,6 hm.d. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,5 hm.d. trietyléntetramínu, 3,9 hm.d. emulgátora Mersol H, 590 hm.d. vody, 220 hm.d. n-hexánu a 100 hm.d. destiláciou prečisteného butylakrylátu.

Polymerizácia a spracovania sa robí tým istým postupom ako v príklade 1 s tým rozdielom, že polymerizácia prebieha pri 20 °C a že na koniec polymerizácie pridá do reakčnej zmesi 2,1 hm.d. Chelatonu III. Po 9 hodinovej polymerizácii 77,6 % z pôvodného monoméru sa naviaže na polypropylén a 7,6 % vytvorí homopolymér.

Príklad 10

Do polymerizačnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v poradí: 70 hm.d. práškoveho polypropylénu (0,04 % aktívneho kyslíka), 1 hm.d. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,8 hm.d. trietyléntetramínu, 3 hm.d. emulgátora Mersol H, 460 hm.d. vody, 270 hm.d. etylacetátu a 100 hm.d. destiláciou prečisteného pentylakrylátu.

Polymerizácia a spracovanie sa robí tým istým postupom ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa na konci polymerizácie pridá do reakčnej zmesi 3,4 hm.d. Chelatonu III. Po 6 hodinovej polymerizácii 75,7 % z pôvodného monoméru sa naviaže na polypropylén a 9,3 % vytvorí homopolymér.

Pripravený modifikovaný polypropylén uvádzaným spôsobom možno jednoduchým vymývaním zbaviť zložiek polymerizačného systému, vďaka tomu, že si počas reakcie zachováva heterogénny charakter. Určité zvyšky kyslíka v polymére možno v prípade potreby obmedziť nižším naoxidovaním pôvodného polyméru, príp. dodatočne odstrániť. Nevadí u fólií a vlákien, u ktorých sa nepredpokladá ich ďalšia tepelne-mechanická úprava. Spôsob oxidácie polypropylénu nie je viazaný na ozón, polymerizačné centrá možno vytvoriť ožarovaním polyméru za chladu, oxidáciou kyslíkom pri zvýšenej teplote a pod. Na možnosti bezpro-

stredného technicky a ekonomicky výhodného použitia vynálezu okrem uvedeného poukazuje viacero skutočností. Ide v prvom rade o jednoduchý polymerizačný systém s relatívnou necitlivosťou na stopy kyslíka v polymerizačnej násade na začiatku reakcie vplyvom jeho prednostnej reakcie s prítomným chelátom kovu. Dosahujú sa v ňom vysoké polymerizačné rýchlosti pri nízkej teplote s ekonomickým využitím monoméru ako z hľadiska jeho celkovej konverzie, tak i tvorby produktu, ktorým je s veľkou prevahou naviazaný polymér. Separácia produktu od homopolyméru odfiltrovaním je jednoznačná. Naviazané polárne polyesterové vetvy na povrchu polypropylénu silne obmedzujú jeho hydrofóbnosť, čím sa zvyšujú možnosti jeho využitia. Esterové skupiny, ako reakčné centrá na polypropyléne poskytujú ďalšie možnosti reakcií, napr. polyméranalogických premien, vedúce k príprave polymérov so špeciálnymi vlastnosťami. Zo smesi s nezmeneným polypropylénom možno modifikovaný polypropylén získať separačnou metódou, založenou na postupe, podľa ktorého sa zmes polymérov najprv rozpustí pri teplote 120 °C v o-xyléne; po ochladnutí sa potom z roztoku vylúči nezmenený polypropylén, ktorý sa odfiltruje od roztoku kopolyméru. So zavedením vynálezu nie sú spojené vo výrobe nákladné investície a nevyžaduje sa ani zmena v oblasti výrobných režimov, používaných pri výrobe komerčných polymérov emulznou polymerizáciou.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob chemickej modifikácie oxidovaného izotaktického polypropylénu vo forme prášku, fólie a vlákna polárnymi monomérmi ako metyl- až pentylakrylátom resp. metyl- až pentylmetakrylátom vo vodnom emulznom systéme, vyznačujúci sa tým, že sa pri teplotách 20 až 30 °C po dobu 3 až 9 hodín modifikuje očkovaním 70 až 100 hm.d. oxidovaného izotaktického polypropylénu s obsahom 0,02 až 0,08 hm. % hydroperoxidického kyslíka za prítomnosti 100 hm.d. monoméru zvoleného z homologických radov obsahujúcich metyl- až pentylakrylát, resp. metyl- až pentylmetakrylát v emulznom systéme, vytvorenom 2 až 7 hm.d. iónového emulgátora 460 až 1780 hm.d. vody, za prítomnosti vodонераzpustnej organickej fázy, ako napríklad benzénu, n-hexánu a etylacetátu v množstve 130 až 1250 hm.d., pričom je reakcia aktivovaná 0,6 až 2,8 hm.d. heptahydrátu síranu železnatého a 0,5 až 2,2 hm.d. trietyléntetramínu a že po skončení polymerizácie sa produkt izoluje od emulzie odfiltrovaním.