



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

203 552

Int.Cl.³

3(51) C 08 F 8/22

C 08 F 8/46

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F/ 2372 735

(22) 09.02.82

(44) 26.10.83

(71) siehe (72)

(72) HARTMANN, MANFRED, PROF. DIPL.-CHEM.; PINTHER, PETER, DR. DIPL.-CHEM.;
SCHULZ, BURKHARD, DIPL.-CHEM.; SCHMIDT, PETER, DR. DIPL.-CHEM.; DD;
WALTER, HARTMUT, DIPL.-CHEM.; ZERETZKE, HILDEGARD, DIPL.-CHEM.; DD;

(73) siehe (72)

(74) F.-SCHILLER-UNIVERS. DIREKT. F. FORSCHUNG BFNS 6900 JENA AUGUST-BEBEL-STR. 4

(54) VERFAHREN ZUR CARBOXYLCHLORIERUNG VON ATAKTISCHEM POLYPROPYLEN

(57) Das Verfahren kann zur Synthese von modifizierten ataktischen Polypropylenen mit verbesserten Werkstoffeigenschaften, beispielsweise von Überzügen, verwendet werden. Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Carboxylchlorierung von ataktischem Polypropylen zu schaffen, das in nur einer Verfahrensstufe die gezielte Einführung von Carboxyl- und Chlorgruppen in das Polymere und eine direkte Verwendung und/oder Modifizierung der Reaktionsmischung gestattet. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ataktischem Polypropylen während der Chlorierung mit gasförmigem Chlor in chlorierten aliphatischen oder aromatischen Lösungsmitteln in Gegenwart von Radikalinitiatoren und/oder UV-Bestrahlung bei der Erreichung eines Chlorgehaltes von 20 bis 50 Masse-% Chlor, vorzugsweise 30 bis 40 Masse-%, Maleinsäureanhydrid zugesetzt wird. Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß das modifizierte Polypropylen in der Lösung verbleiben und mit polyfunktionellen Verbindungen umgesetzt werden kann.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Carboxylchlorierung von ataktischem Polypropylen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Carboxylchlorierung von ataktischem Polypropylen. Das Verfahren kann zur Synthese von modifizierten ataktischen Polypropylen mit verbesserten Werkstoffeigenschaften, beispielsweise von Überzügen, verwendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß Polyolefine durch Chlorierung und zusätzliche Einführung von Carboxylgruppen (hier als Carboxylchlorierung bezeichnet) modifiziert werden können.

So beschreiben die US-PS 3 887 533 und die DE-OS 2 349 565 ein Verfahren zur Herstellung farb- und thermostabiler chlorierter Polyolefine, wobei die Chlorierung im Fließbett oder in der Wirbelschicht nach bekannten Verfahren erfolgt und ein festes oder gelöstes Carbonsäurederivat vor oder während der Chlorierung zugegeben wird. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß nur fließfähige Polyolefine eingesetzt werden können oder eine aufwendige Verfahrensstufe notwendig ist, mit der klebrige Polyolefine in fließfähige Produkte überführt werden.

Die DE-OS 1 595 645 beschreibt ein Verfahren zur Carboxylchlorierung von Polyolefinen, bei dem Polyolefine in gegen Chlor inerten organischen Lösungsmitteln mit Chlor und gleichzeitig mit einem Dicarbonsäuredichlorid, Phosgen oder

Kohlenmonoxid oder Mischungen dieser carboxylierend wirkenden Agenzien in Gegenwart von Radikalspendern umgesetzt werden.

Die Sulfochlorierung hochmolekularer Polyolefine bei gleichzeitiger Einwirkung eines Derivates einer α, β -ungesättigten aliphatischen Carbonsäure enthält die DE-OS 1 720 700 und die JP-PS 7 500 038. So enthält ein modifiziertes Ethylen/Propylen-Copolymeres 5 bis 50 Masse-% Chlor, 0,5 bis 3-Masse-% Schwefel und 0,1 bis 5 Masse-% Carbonsäurechlorid und/oder -anhydrid.

Die DE-OS 2 005 482 und die GB-PS 1 308 231 beanspruchen Verfahren zur Herstellung chlorierter, Carboxylgruppen enthaltender Poly- α -olefine, die dadurch gekennzeichnet sind, daß ein Poly- α -olefin mit niedriger Viskosität zuerst mit einer Polycarbonsäure oder einem Derivat davon umgesetzt und dann chloriert wird. Die Produkte sind als Beschichtungsmaterialien geeignet und entstehen nicht, wenn Maleinsäureanhydrid und Chlor gleichzeitig auf das Polyolefin einwirken. In der DE-OS 2 005 482 wird auch ausgeschlossen, daß die nachträgliche Einführung von Carboxylgruppen in chlorierte Polyolefine durch ihre Reaktion mit Maleinsäureanhydrid gelingt. Der Nachteil des in der DE-OS 2 005 482 beanspruchten Verfahrens besteht darin, daß zur Synthese der modifizierten Polyolefine zwei Verfahrensstufen notwendig sind und die Reaktion mit Maleinsäureanhydrid in der Schmelze erfolgt, wobei Abbaureaktionen stattfinden können, die die Eigenschaften der Polymeren verschlechtern.

Diese Nachteile weisen auch die in der BE-PS 845 286, in der JP-PS 7 7151 120 sowie in den GB-PS 949 981, GB-PS 1 533 819 und GB-PS 1 492 337 beschriebenen Verfahren zur Carboxylchlorierung von Polyolefinen in Substanz auf.

Nach R.M. JOSHI (J. Appl. Polymer Sci. 24, 595 (1979) ergeben sich bei der Carboxylchlorierung von Polypropylen mit Maleinsäureanhydrid in Lösung keine verarbeitbaren Produkte.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Carboxylchlorierung von ataktischem Polypropylen zu schaffen, das in nur einer Verfahrensstufe die gezielte Einführung von Carboxyl- und Chlorgruppen in das Polymere und eine direkte Verwendung und/oder Modifizierung der Reaktionsmischung gestattet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Einstufenverfahren zur Carboxylchlorierung von ataktischem Polypropylen, bei dem die Maleinsäureanhydrid- und Chlorgehalte gezielt eingestellt werden können und dessen Verwendung und/oder Modifizierung direkt aus der oder in der Reaktionsmischung erfolgen kann, zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß ataktischem Polypropylen während der Chlorierung mit gasförmigem Chlor in aliphatischen oder aromatischen Lösungsmitteln in Gegenwart von Radikalinitiatoren und/oder UV-Bestrahlung bei der Erreichung eines Chlorgehaltes von 20 bis 50 Masse-% Chlor, vorzugsweise 30 bis 40 Masse-%, Maleinsäureanhydrid zugesetzt wird. Da Maleinsäureanhydrid retardierend auf die Chlorierung wirkt, steigt der Chlorgehalt nur noch geringfügig an, so daß die Eigenschaften des ataktischen Polypropylens durch den Einbau des Maleinsäureanhydrids weiter verändert werden. Durch die Wahl der Reaktionszeit oder die Reduzierung des Chlorstroms wird die Chlorierung so fortgeführt, daß der Chlorgehalt um maximal 3 bis 6 Masse-% steigt. Der Masseanteil Maleinsäureanhydrid beträgt 0,5 bis 1,5 Teile je Masseteil ataktisches Polypropylen. Niedrigere Gehalte ergeben zu geringe Carboxylgehalte im modifizierten Polymeren, während höhere Anteile Maleinsäureanhydrid in der Ausgangsmischung zu merklichen Nebenreaktionen führen.

Es wurde gefunden, daß eine Zugabe des Maleinsäureanhydrids zu Beginn der Chlorierung aufgrund von Nebenreaktionen wenig

reproduzierbare Ergebnisse erbringt; insbesondere ist die Einstellung eines bestimmten Chlorgehaltes schwierig.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß das modifizierte ataktische Polypropylen in der Lösung verbleiben und mit polyfunktionellen Verbindungen (z. B. Diole oder Diamine) umgesetzt werden kann. Dabei entstehen keine Nebenprodukte wie bei der Umsetzung von Sulfochlorid- oder Carbonsäurechloridgruppen enthaltenen Polyolefinen. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist, daß die Reaktionslösung durch Anlegen von Vakuum und/oder Wärmezufuhr eingeeengt und der Feststoffgehalt so eingestellt werden kann, daß sie zur Herstellung von Überzügen geeignet ist. Die so gegossenen Filme sind elastisch und besitzen gegenüber den chlorierten ataktischen Polypropylenen eine verbesserte Verträglichkeit mit Lackharzen sowie eine erhöhte Haftung.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll an folgenden Beispielen näher erläutert werden:

Beispiel 1

3 g ataktisches Polypropylen ($M_n = 4200 \text{ g mol}^{-1}$) werden in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst, mit 5 Masse-% Dibenzoylperoxid (bezogen auf das eingesetzte Maleinsäureanhydrid) versetzt und nach dem Erwärmen Chlor mit einer Geschwindigkeit von $3 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ eingeleitet. Nach dem Erreichen eines Chlorgehaltes des ataktischen Polypropylens von 43 Masse-% werden ohne Unterbrechung des Chlorstroms 3 g Maleinsäureanhydrid zugesetzt und die Chlorierung noch 2,5 h weitergeführt. Der Reaktionsansatz kann nach der Beseitigung des gasförmigen Chlors durch einen Stickstoffstrom direkt zu Modifizierungsreaktionen (z. B. Vernetzungen mit Diaminen) eingesetzt werden. Nach dem Ausfällen eines kleinen Teils des Reaktionsgemisches in Methanol enthält das Polymere 47,6 Masse-% Chlor und 7 Masse-% Maleinsäureanhydrid.

Beispiel 2

Die Chlorierung erfolgt wie in Beispiel 1. Nach dem Erreichen eines Chlorgehaltes von 35 Masse-% wird Maleinsäureanhydrid zugesetzt und wie in Beispiel 1 beschrieben weiter chloriert. Das Polymere enthält nach dem Ausfällen in Methanol 40,3 Masse-% Chlor und 7 Masse-% Maleinsäureanhydrid.

Beispiel 3

Die Chlorierung erfolgt wie in Beispiel 2. Nach der Zugabe des Maleinsäureanhydrids wird der Chlorstrom auf $1 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ reduziert. Nach 2 h enthält das Produkt 37 Masse-% Chlor und 5 Masse-% Maleinsäureanhydrid. Dieses Beispiel zeigt, daß die Reduzierung des Chlorstroms nach der Zugabe des Maleinsäureanhydrids möglich ist, ohne den Chlor- und Carboxylgruppengehalt nachteilig zu beeinflussen.

Beispiel 4

Die Chlorierung erfolgt wie in Beispiel 2. Nach der Zugabe des Maleinsäureanhydrids wird die Chloreinleitung beendet. Nach weiteren 2 h ist der Chlorgehalt des Polymeren von 40 auf 35 Masse-% gesunken, während der Pfropfgrad 8 % beträgt. Die aus der Reaktionsmischung isolierten Filme verfärben sich nach einigen Tagen. Dieses Beispiel zeigt, daß die Reaktion des Maleinsäureanhydrids mit chlorierten ataktischen Polypropylenen ohne Gegenwart von Chlor zu einer Dehalogenierung führt, wodurch die Eigenschaften dieser Polymeren, insbesondere ihr Filmbildungsvermögen, verschlechtert werden.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Carboxylchlorierung von ataktischem Polypropylen, gekennzeichnet dadurch, daß ataktischem Polypropylen während der Chlorierung mit gasförmigem Chlor in chlorierten aliphatischen oder aromatischen Lösungsmitteln in Gegenwart von Radikalinitiatoren und/oder UV-Bestrahlung bei der Erreichung eines Chlorgehaltes von 20 bis 50 Masse-% Chlor, vorzugsweise 30 bis 40 Masse-%, Maleinsäureanhydrid zugesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß nach der Zugabe des Maleinsäureanhydrids die Chlorierung durch die Wahl der Reaktionszeit oder die Reduzierung des Chlorstroms so fortgeführt wird, daß der Chlorgehalt des ataktischen Polypropylens nur um maximal 3 bis 6 Masse-% erhöht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß 0,5 bis 1,5 Masseteile Maleinsäureanhydrid, vorzugsweise 1 Masseteil, je Masseteil ataktisches Polypropylen, zugegeben wird.