



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

211043

(11)

(B1)

/22/ Prihlášené 19 02 80
/21/ /PV 1119-80/

(51) Int. Cl.³
C 08 F 8/14
C 08 F 8/08

(40) Zverejnené 30 06 81

(45) Vydané 15 04 83

(75)

Autor vynálezu

CITOVICKÝ PAVOL ing. CSc., CHRÁSTOVÁ VIERA ing. CSc.,
MIKULÁŠOVÁ DARINA prof. ing. DrSc., BRATISLAVA, MEJZLÍK JIŘI ing. CSc.,
MAJER JOZEF RNDr. CSc., BRNO, FANČOVIC KAROL ing. CSc., MAŇASEK
ZDENĚK ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob chemickej modifikácie polypropylénových, polyetylénových
a polyvinylchloridových fólií, vlákien a prášku

Vynález sa týká technológie plastických látok a jeho účelom je príprava polypropylénu, polyetylénu a polyvinylchloridu s naviazanou kyselinou polyakrylovou modifikovaného esterifikáciou epoxidovými zlúčeninami s počtom uhlíkových atómov v molekule 3 až 21.

Postupuje sa tým spôsobom, že ku 100 hmotnostným dielom polypropylénu, polyetylénu alebo polyvinylchloridu s obsahom 8,5 až 25,9 hmotnostných % naviazanej kyseliny polyakrylovej sa pridá 43 až 2 100 hmotnostných dielov epoxidovej zlúčeniny ako je napríklad fenylglycidyléter, epichlórhydrín, diánbis-glycidyléter, 1,2-okténoxid alebo 2-hydroxy-4-/2,3-epoxypropoxy/benzofenón a pri teplotách 100 až 110 °C po dobu 6 až 9 hodín prebehne esterifikačná reakcia za i bez prítomnosti 88 až 1 500 hmotnostných dielov organických rozpúšťadiel a za prítomnosti 0,6 až 4,2 hmotnostných dielov trietylaminu, bezyl-dimetetylaminu, tributylaminu, kyseliny p-toluénsulfonovej alebo kyseliny sírovej. Po skončení reakcie sa produkt izoluje od-filtrovaním.

Vynález sa týka chemickej modifikácie polypropylénových, polyetylénových a polyvinylchloridových fólií, vlákien a prášku s naviazanou kyselinou polyakrylovou tým spôsobom, že sa kyselina polyakrylová esterifikuje epoxidovými zlúčeninami.

Pri doterajšej esterifikácii karboxylových skupín kyseliny akrylovej a polyakrylovej pomocou epoxidových zlúčenín reakcia prebiehala v homogénnej fáze s čistými látkami alebo v rozpúšťadle organického rozpúšťadla. Ako katalyzátory reakcie boli využívané terciárne amíny, kvartérne amóniové soli, demetylformamid, hlinité, lítne, chromité a meďnaté soli, organokovové zlúčeniny, komplexy i aniónový iontomenič pri teplotách do 90 °C.

Pri použití epichlórhydrínu reakcia prebiehala ako epoxidovým, tak i chlórovým zakončením. Katalyzátormi boli zásadité zlúčeniny, fluorid boritý, kvartérne amóniové soli, Lewisove kyseliny, deriváty močoviny, karbazidu, karbazónu alebo karbamátu pri teplotách do 150 °C.

Uvedené postupy majú nevýhodu v tom, že sa pracuje v homogénnej fáze, následkom čoho je potrebné produkt po reakcii zväčša obtiažne separovať a čistiť, čo je súčasne často príčinou nízkych výťažkov reakcie. Pre polymérne materiály sú postupy esterifikácie nízkomolekulových kyselín bez podstatnej úpravy nepoužiteľné. Výhodá esterifikácia polymérnej kyseliny, viazanej na tuhý organický nosič, epoxidmi v heterogénnej fáze, nebola popísaná.

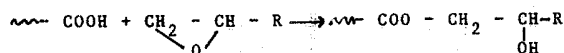
Nevýhody doterajšieho stavu techniky sú odstránené podľa vynálezu spôsobom chemickej modifikácie polypropylénových, polyetylénových a polyvinylchloridových fólií, vlákien a prášku s obsahom 8,5 až 25,9 hmotnostných % naviazanej kyseliny polyakrylovej esterifikáciou epoxidovými zlúčeninami, ktorého podstatou je to, že sa pri teplotách 100 až 110 °C po dobu 6 až 9 hodín modifikuje 100 hmotnostných dielov uvedených polymérnych materiálov esterifikáciou pomocou epoxidických zlúčenín a to ich 43 až 2 100 hmotnostných dielov epoxidových zlúčenín zvolených zo skupiny obsahujúcej fenylglycidyléter, epichlórhydrín, dián-bis-glycidyléter, 1,2-okténoxid a 2-hydroxy-4-/2,3-epoxypropoxy/-benzofenón za i bez prítomnosti 88 až 1 500 hmotnostných dielov organických rozpúšťadiel, ako napríklad heptánu, hexánu, oktánu, toluénu, o-xylénu, m-xylénu, p-xylénu a ich zmesí.

Reakcia môže byť katalyzovaná 0,6 až 4,2 hmotnostných dielov trietylaminu, benzyldimetylaminu, tributylaminu, kyseliny p-toluénsulfónovej alebo kyseliny sírovej a po skončení reakcie sa produkt odsaje odfiltrovaním.

Polypropylén, polyetylén a polyvinylchlorid vo forme prášku, fólie alebo vlákna s naviazanou kyselinou polyakrylovou sa pripravuje očkovaním nízkooxidovaných polymérov kyselinou akrylovou vo vodnoemulznom systéme za prítomnosti aktivátora polymerizácie pri 30 °C.

Esterifikácia naviazaných kyselých skupín kyseliny polyakrylovej prebieha v heterogénnej fáze v podmienkach, kedy nedochádza k rozpusteniu ako pôvodného očkovaného polyméru, tak i polyméru modifikovaného esterifikáciou.

Esterifikačným činidlom sú látky, majúce epoxidové skupiny, ktoré umožňujú viesť esterifikáciu do vysokých výťažkov najmä za prítomnosti katalyzátorov podľa schémy:



Reakciu katalyzujú najmä terciárne amíny, ktoré pôsobia ako transportéry vodíka, ale i kyseliny. Pri esterifikácii epichlórhydrínom epoxidovou skupinou dochádza čiastočne k dehydrochlorácii produktu, čo sa dá účinne obmedziť prídavkom kyseliny.

Prítomnosť tuhej fázy si vyžaduje súčasné použitie organických kvapalín, ktoré sprostredkujú kontakt reagujúcich látok na povrchu polyméru. Ak ide o kvapalné epoxidy, môžu tieto súčasne pôsobiť ako zmäčadlá. S nutnosťou používať zmäčadlo tuhej fázy súvisí aj potreba re-

latívne vysokej koncentrácii katalyzátora, ktorá je priemerne o poriadok vyššia ako pri reakciách v homogénnych podmienkach.

Je to zapríčinené tým, že prevážna časť katalyzátora je rozptýlená v roztoku a len jej malý podiel sa nachádza pri povrchu tuhej fázy, kde k reakcii dochádza. Pozoruhodnou vlastnosťou reakcie je fakt, že sa netvorí okrem esteru žiadny iný produkt.

Je výhodné ju robiť v inertnej atmosfére jednak s ohľadom na polymérny charakter materiálu, jednak pre možnosť naoxidovania zložiek alebo produktu. Vhodnou voľbou teploty reakcie, koncentrácie a druhu katalyzátora, typu rozpúšťadla, času reakcie a inými podmienkami možno predísť neželateľným reakciám, medzi ktoré patrí najmä ďalšia reakcia epoxidu s hydroxylovou skupinou vytvorenou pri esterifikácii /alebo prítomnou v naviazanej látke/, odštiepovanie chlórovodíka, ako v prípade použitia epichlórhýdrínu, alebo tmavnutie, napučanie či porušenie pôvodného tvaru polymérneho materiálu. Práca v heterogénnych podmienkach umožňuje oddelenie tuhého produktu od zvyšných zložiek systému filtráciou.

Ožkovanie hotových polymérov inými monómerni sa robí za tým účelom, aby sa zmenili vlastnosti pôvodného polyméru. Jednou z nich je jeho reaktivita. Zavedenie reaktívnych skupín do polyméru vytvára predpoklady pre polyméranalogické premeny.

Ich prednosťou voči polymerizačným postupom je nenáročné prevedenie, keďže prebiehajú zväčša neradikálovým mechanizmom a jednoduchá možnosť prípravy širokej palety typov polymérov. Reaktivitu takýchto skupín možno využiť k fixácii látok na polymér s rôznym účinkom.

K tomu má pomerne dobrý predpoklad napríklad kyselina polyakrylová, viazaná na rôzne polyméry. Jej esterifikácia je efektívna najmä pomocou epoxidových látok, pretože prebieha do vysokého výťažku a nie je nutné odstraňovať vedľajší produkt. Takto možno na polyméry viazať látky so stabilizačným, vyfarbovacím biologickým, katalytickým a iným špeciálnym účinkom. Viazaním epichlórhýdrínu epoxidovou skupinou sa získa polymér s latentnou epoxidovou skupinou a chlór mu dáva adhézne vlastnosti.

V niektorých prípadoch je zas vhodné polaritu polyméru znížiť. Vhodnou modifikáciou práškového polymérneho materiálu sa môžu želateľne ovplyvniť jeho spracovateľské vlastnosti. Polymér sa môže dávkovať ako koncentrát aktívnej zložky. Použitím viacfunkčných epoxidových látok možno spôsobiť zosieťovanie polyméru.

Naopak, pri vhodných podmienkach sa môže esterická väzba v modifikovanom polymére rozštiepiť a uvoľniť pôvodné zložky. Dôležitým výsledkom takejto modifikácie polymérov je fakt, že látky sú na polymér fixované a nemigrujú na povrch materiálu.

Látky viazané na povrchu zas nemožno vymývať. V porovnaní so spôsobom zamiešavania nízkomolekulových ingredientov do výrobku má tu uvádzaný spôsob fixácie látok význam i z hľadiska hygieny a bezpečnosti pri práci.

Spôsob chemickej modifikácie polypropylénových, polyetylénových a polyvinylchloridových fólií, vlákien a prášku s naviazanou kyselinou polyakrylovou tým, že sa kyselina polyakrylová esterifikuje epoxidovými zlúčeninami podľa vynálezu je bližšie uvedený v nasledujúcich príkladoch, pričom sa iba na tieto príklady neobmedzuje.

P r í k l a d 1

Do reakčnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v uvádzanom poradí: 100 hmotnostných dielov práškového polypropylénu s naviazanou kyselinou polyakrylovou /10,2 % kyseliny polyakrylovej/, 43 hmotnostných dielov fenylglycyléteru, 1,3 hmotnostných dielov tributylamínu a 226 hmotnostných dielov toluénu. Po uzavretí sa reakčná nádoba otáča v termostate.

Esterifikácia kyseliny polyakrylovej prebieha pri 105 °C. Po jej skončení sa reakčná zmes ochladí, preleje do metylalkoholu a na sklenom filtri sa zachytí tuhá fáza, obsahujúca zesterifikovanú kyselinu polyakrylovú, premyje sa a vysuší. Výťažok reakcie sa vyjadří ako % zesterifikovanej kyseliny polyakrylovej vzhľadom na jej pôvodné množstvo. Po 7 hodinovej reakcii sa izoluje tuhá fáza, v ktorej je esterifikovaných 80,4 % kyseliny polyakrylovej.

P r í k l a d 2

Do reakčnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v uvádzanom poradí: 100 hmotnostných dielov práškoveho polypropylénu s naviazanou kyselinou polyakrylovou /10,2 % kyseliny polyakrylovej/ a 250 hmotnostných dielov 1,2-okténoxidu. Po uzavretí sa reakčná nádoba otáča v termostate.

Esterifikácia kyseliny polyakrylovej prebieha pri 105 °C. Spracovanie reakčnej zmesi sa robí tým istým postupom ako v príklade 1. Po 7 hodinovej reakcii sa izoluje tuhá fáza, v ktorej je esterifikovaných 98,7 % kyseliny polyakrylovej.

P r í k l a d 3

Do reakčnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v uvádzanom poradí: 100 hmotnostných dielov práškoveho polypropylénu s naviazanou kyselinou polyakrylovou /10,2 % kyseliny polyakrylovej/, 72 hmotnostných dielov 2-hydroxy-4-/2,3-epoxypropoxy/ benzofenonu, 0,8 hmotnostných dielov benzyldimetylamínu, 130 hmotnostných dielov p-xylénu a 130 hmotnostných dielov o-xylénu. Po uzavretí sa reakčná nádoba otáča v termostate.

Esterifikácia kyseliny polyakrylovej prebieha pri 100 °C. Spracovanie reakčnej zmesi sa robí tým istým postupom ako v príklade 1. Po 6 hodinovej reakcii sa izoluje tuhá fáza, v ktorej je esterifikovaných 98,9 % kyseliny polyakrylovej.

P r í k l a d 4

Do reakčnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v uvádzanom poradí: 100 hmotnostných dielov práškoveho polypropylénu s naviazanou kyselinou polyakrylovou /10,2 % kyseliny polyakrylovej/, 235 hmotnostných dielov epichlórhydrínu, 0,6 hmotnostných dielov kyseliny p-toluénsulfónovej a 88 hmotnostných dielov o-xylénu. Po uzavretí sa reakčná nádoba otáča v termostate.

Esterifikácia kyseliny polyakrylovej prebieha pri 110 °C. Spracovanie reakčnej zmesi sa robí tým istým postupom ako v príklade 1. Po 7-hodinovej reakcii sa izoluje tuhá fáza, v ktorej je esterifikovaných 90,3 % kyseliny polyakrylovej.

P r í k l a d 5

Do reakčnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v uvádzanom poradí: 100 hmotnostných dielov polypropylénovej fólie s naviazanou kyselinou polyakrylovou /hrúbka 0,17 mm, 8,5 % kyseliny polyakrylovej/, 160 hmotnostných dielov diánbis-glycidyléteru, 1 hmotnostný diel trietylaminu a 1 500 hmotnostných dielov m-xylénu. Po uzavretí je reakčná nádoba staticky umiestnená v termostate.

Esterifikácia kyseliny polyakrylovej prebieha pri 105 °C. Spracovanie reakčnej zmesi sa robí tým istým postupom ako v príklade 1. Po 7-hodinovej reakcii sa izoluje tuhá fáza, v ktorej je esterifikovaných 80,2 % kyseliny polyakrylovej.

P r í k l a d 6

Do reakčnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v uvádzanom poradí: 100

hmotnostných dielov polypropylénového vlákna s naviazanou kyselinou polyakrylovou /2,5 dm/ 38 mm, 20,1 % kyseliny polyakrylovej/ a 2 100 hmotnostných dielov epichlórhydrínu. Po uzavretí je reakčná nádoba staticky umiestená v termostate.

Esterifikácia kyseliny polyakrylovej prebieha pri 103 °C. Spracovanie reakčnej zmesi sa robí tým istým postupom ako v príklade 1. Po 7-hodinovej reakcii sa izoluje tuhá fáza, v ktorej je esterifikovaných 91,3 % kyseliny polyakrylovej.

P r í k l a d 7

Do reakčnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávajú komponenty v uvádzanom poradí: 100 hmotnostných dielov polyetylénového prášku s naviazanou kyselinou polyakrylovou /11,2 % kyseliny polyakrylovej/ a 450 hmotnostných dielov fenylglycidyléteru. Po uzavretí sa reakčná nádoba otáča v termostate.

Esterifikácia kyseliny polyakrylovej prebieha pri 100 °C. Spracovanie reakčnej zmesi sa robí tým istým postupom ako v príklade 1. Po 6-hodinovej reakcii sa izoluje tuhá fáza, v ktorej je esterifikovaných 96,5 % kyseliny polyakrylovej.

P r í k l a d 8

Do reakčnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávajú komponenty v uvádzanom poradí: 100 hmotnostných dielov polyetylénovej fólie s naviazanou kyselinou polyakrylovou /hrúbka 0,05 mm, 23,8 % kyseliny polyakrylovej/, 120 hmotnostných dielov 1,2-okténoxidu, 4,2 hmotnostných dielov trihexylamínu a 400 hmotnostných dielov trihexylamínu a 400 hmotnostných dielov oktánu. Po uzavretí je reakčná nádoba staticky umiestnená v termostate.

Esterifikácia kyseliny polyakrylovej prebieha pri 110 °C. Spracovanie reakčnej zmesi sa robí tým istým postupom ako v príklade 1. Po 8-hodinovej reakcii sa izoluje tuhá fáza, v ktorej je esterifikovaných 94,1 % kyseliny polyakrylovej.

P r í k l a d 9

Do reakčnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávajú komponenty v uvádzanom poradí: 100 hmotnostných dielov polyvinylchloridového prášku s naviazanou kyselinou polyakrylovou /25,9 % kyseliny polyakrylovej/, 67 hmotnostných dielov epichlórhydrínu, 1,7 hmotnostných dielov kyseliny sírovej a 370 hmotnostných dielov heptánu. Po uzavretí sa reakčná nádoba otáča v termostate.

Esterifikácia kyseliny polyakrylovej prebieha pri 105 °C. Spracovanie reakčnej zmesi sa robí tým istým postupom ako v príklade 1. Po 7-hodinovej reakcii sa izoluje tuhá fáza, v ktorej je esterifikovaných 90,5 % kyseliny polyakrylovej.

P r í k l a d 10

Do reakčnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávajú komponenty v uvádzanom poradí: 100 hmotnostných dielov polyvinylchloridovej fólie s naviazanou kyselinou polyakrylovou /hrúbka 0,04 mm, 9,4 % kyseliny polyakrylovej/, 78 hmotnostných dielov fenylglycidyléteru a 550 hmotnostných dielov hexánu. Po uzavretí je reakčná nádoba staticky umiestnená v termostate.

Esterifikácia kyseliny polyakrylovej prebieha pri 110 °C. Spracovanie reakčnej zmesi sa robí tým istým postupom ako v príklade 1. Po 9-hodinovej reakcii sa izoluje tuhá fáza, v ktorej je esterifikovaných 80,3 % kyseliny polyakrylovej.

Pre ekonomiku syntézy je závažný fakt, že po oddelení tuhej fázy ako produktu filtráciou sa kvapalná zložka systému po doplnení vyčerpanej zložky môže znovu použiť na ďalšiu reakciu,

keďže sa v systéme netvorí žiadny nízkomolekulový produkt. Ak sa použijú na reakciu čisté epoxidy bez rozpúšťadiel, možno ich použiť znovu, alebo ich regenerovať, keďže sa používajú bez katalyzátora. So zavedením vynálezu nie sú spojené vo výrobnom sektore nákladné investície a nevyžaduje sa ani podstatnejšia zmena v oblasti výrobných režimov, používaných pri výrobe komerčných polymérov.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob chemickej modifikácie polypropylénových, polyetylénových a polyvinylchloridových fólií, vlákien a prášku s obsahom 8,5 až 25,9 hmotnostných % naviazanej kyseliny polyakrylovej vyznačený tým, že sa uskutočňuje esterifikáciou pomocou zlúčeniny obsahujúcej jednu až dve epoxidické funkčné skupiny s počtom uhlíkových atómov v molekule 3 až 21, ako je napríklad fenylglycidyléter, epichlórhydrín, dián-bis-glycidyléter, 1,2-okténoxid a 2-hydroxy-4-/2,3-epoxypropoxy/benzofenón pri teplotách 100 až 110 °C po dobu 6 až 9 hodín v pomere 100 hmotnostných dielov polypropylénu, polyetylénu alebo polyvinylchloridu s obsahom 8,5 až 25,9 hmotnostných % naviazanej kyseliny polyakrylovej ku 43 až 2 100 hmotnostným dielom epoxidovej zlúčeniny popriprade za prítomnosti 88 až 1 500 hmotnostných dielov organických rozpúšťadiel, ako napríklad heptánu, hexánu, oktánu, toluénu, o-xylénu, m-xylénu, p-xylénu a ich zmesí, pričom môže byť reakcia katalyzovaná 0,6 až 4,2 hmotnostných dielov trietylaminu, benzyldimetylaminu, tributylaminu, kyseliny p-toluénsulfónovej alebo kyseliny sírovej a po skončení reakcie sa produkt izoluje odfiltrovaním.