



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 195 20 840 B4 2007.03.29**

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **195 20 840.4**
(22) Anmeldetag: **08.06.1995**
(43) Offenlegungstag: **21.12.1995**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **29.03.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 8/06 (2006.01)**

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(66) Innere Priorität: P 44 21 493.6 20.06.1994	(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften: DE 44 13 093 A1 US 43 72 863 A EP 3 60 440 A2 EP 1 80 444 A2 WO 88/03 931 A1 CS 83 03 589 A =CS 2 39 652 B1 JP 03-0 45 604
(73) Patentinhaber: Prokoptšuk, Sergeij Pavlovič, Prof., Winnitza, UA	
(74) Vertreter: Zellentín & Partner, 67061 Ludwigshafen	
(72) Erfinder: Prokoptšuk, Sergeij Pavlovič, Prof., Lvov, UA	

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von modifizierten Polymeren**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung von modifizierten Polymeren durch Einwirken eines sauerstoffhaltigen Gases auf das zu modifizierende Polymere, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst das sauerstoffhaltige Gas während der Polymerisation in den Polymerisationsreaktor eingeführt wird und daran anschließend das sich bildende Polymerisat auf eine Temperatur von 100 bis 180°C erhitzt wird.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von modifizierten Polymeren durch Einwirken eines sauerstoffhaltigen Gases auf das zu modifizierende Polymere.

Stand der Technik

[0002] Verfahren zur Modifizierung von Polymeren, beispielsweise durch Oxidation, sind bereits seit längerem bekannt (EP-A 296 490; WO-A 88/393). Bei derartigen sogenannten polymeranalogen Verfahren wird ein bereits vorher hergestelltes Polymer einer Reaktion unterworfen, bei der, gewöhnlich unter Erhalt der Struktur des Polymeren, dieses durch den Einbau von funktionellen Gruppen chemisch modifiziert wird. In der EP-A 296 490 wird beispielsweise Polyethylen bei erhöhten Temperaturen einer Umsetzung mit Sauerstoff unterworfen, wobei dieser auf die Polymerkette gepfropft wird. Bei diesem Verfahren ist es wesentlich, daß die Modifizierung erst am bereits hergestellten Polymeren erfolgt und nicht schon während der Polymerisation. Auf diese Weise können die physikalischen und die chemischen Eigenschaften von Polymeren in der Weise verändert werden, daß die modifizierten Polymere u.a. als Additive für Öl und Treibstoffe Verwendung finden.

[0003] Aus der WO 88/03 931 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung von oxidiertem Polyisobuten bekannt, worin ein molekulares Sauerstoff enthaltendes Gas mit Polyisobuten unter Bildung von Carbonylgruppen in Kontakt gebracht wird. Hier wird die Reaktion mit einem bereits polymerisierten Produkt durchgeführt.

[0004] Die JP 03 045 604 A offenbart die Ozonolyse eines gelösten Methylmethacrylat-Harzes, d. h. bezieht sich auch auf eine Umsetzung eines polymerisierten Produktes.

[0005] Ebenso geht die CS 8 303 589 A bei einer Oxidationsreaktion von einem polymeren Material, nämlich Butadien-Styrol-Copolymer als Ausgangsstoff aus.

[0006] Die EP 0 360 440 A2 betrifft ein Verfahren zur Umsetzung von Kohlenwasserstoffpolymeren mit sauerstoffhaltigem Gas, geht somit auch von einem polymeren Vorprodukt aus.

[0007] Ebenso betrifft die EP 0 180 444 A2 die Umsetzung eines Polymers (Isobutylen-konjugiertes Diolefin-Polymer) mit sauerstoffhaltigem Gas, wie auch letztlich die US-A 4,372,863 eine Umsetzung eines Ethylen-Copolymeren offenbart.

[0008] Die bisher bekannten Verfahren weisen aber den Nachteil auf, daß sie nur bei relativ wenigen, re-

aktiven Polymeren angewendet werden können, da diese Verfahren immer vom bereits fertigen Polymeren ausgehen, welches gewöhnlich weniger reaktiv ist als niedermolekulare Verbindungen.

Aufgabenstellung

[0009] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den geschilderten Nachteilen abzuweichen und ein verbessertes Verfahren zur Modifizierung von Polymeren zu entwickeln, nach welchem eine große Anzahl von verschiedenartigen Polymeren ohne erhöhten verfahrenstechnischen Aufwand chemisch verändert werden können.

[0010] Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von modifizierten Polymeren durch Einwirken eines sauerstoffhaltigen Gases auf das zu modifizierende Polymere entwickelt, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß zunächst das sauerstoffhaltige Gas während der Polymerisation in den Polymerisationsreaktor eingeführt wird und daran anschließend das sich bildende Polymerisat auf eine Temperatur von 100 bis 180°C erhitzt wird.

[0011] Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, Sauerstoffmoleküle in Form von Sauerstoffbrücken in die Polymerkette einzubauen, wobei diese beim Erhitzen auf 100 bis 180°C wieder aufbrechen, wodurch letztlich reaktive polymere Bruchstücke mit radikalischen Kettenenden entstehen. Diese reaktiven polymeren Bruchstücke können sich wieder zu neuen makromolekularen Strukturen verbinden, die teilweise vernetzt sein können. Es ist aber auch möglich, daß die reaktiven, polymeren Bruchstücke mit anderen chemisch reaktiven Substanzen abreagieren können, wodurch sich ebenfalls die Eigenschaften von Polymeren deutlich verändern lassen.

[0012] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Herstellung der modifizierten Polymeren durch Einwirken eines sauerstoffhaltigen Gases auf das zu modifizierende Polymere. Unter sauerstoffhaltigen Gasesn versteht man insbesondere Gasmischungen von Inertgasen wie beispielsweise Stickstoff, Kohlendioxid oder Edelgase mit Sauerstoff. Bevorzugt verwendet man dabei Luft als sauerstoffhaltiges Gas.

[0013] Das sauerstoffhaltige Gas wird dabei während der Polymerisation, also eigentlich während der Herstellung der modifizierten Polymeren in den Polymerisationsreaktor eingeführt. Dies erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 50 bis 100°C, insbesondere bei Temperaturen von 60 bis 90°C unter üblichen Drücken, die von den jeweils gewählten Polymerisationsreaktoren abhängen. Das erfindungsgemäße Verfahren kann dabei in üblichen Polymerisationsreaktoren durchgeführt werden, beispielsweise in

Autoklaven, in Rohrreaktoren, oder in Kaskaden von verschiedenen Reaktoren, die gegebenenfalls auch ein gerührtes Festbett oder ein Fließbett enthalten können. Die Polymerisationsreaktoren können auch geeignete Rührvorrichtungen enthalten.

[0014] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird nach dem Einleiten des sauerstoffhaltigen Gases in den Polymerisationsreaktor, welches sich je nach den Bedingungen der Polymerisationsreaktion über einen Zeitraum von etwa 0,1 bis 100 Stunden, insbesondere über einen Zeitraum von etwa 0,5 bis 50 Stunden, erstrecken kann, das sich bildende Polymerisat anschließend auf eine Temperatur von 100 bis 180°C, insbesondere von 110 bis 170°C erhitzt. Das Polymerisat kann dabei 0,1 bis 20 Stunden lang, insbesondere 0,5 bis 10 Stunden lang auf dieser erhöhten Temperatur gehalten werden. Es ist auch möglich, zwei oder mehrere, unterschiedliche Polymere enthaltende sauerstoffhaltige Lösungen zunächst zu vereinigen und danach auf eine Temperatur von 100 bis 180°C zu erhitzen.

[0015] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Modifikation von thermoplastischen Polymeren, beispielsweise von Polymerisaten des Styrols, von Polyacrylaten, Polymethacrylaten oder Polymethylmethacrylaten, von Polyamiden, Polyestern, Polycarbonaten oder Polyolefinen, von Polyvinylalkohol oder von Polyvinylacetat. Thermoplastische Polymere, die sich besonders bevorzugt für das erfindungsgemäße Verfahren eignen, sind u.a. Polystyrol, Polymethylmethacrylat und Polyvinylacetat.

[0016] Die auf diese Weise erhaltenen modifizierten Polymere können u.a. zur Herstellung von Folien, Fasern oder Formkörpern eingesetzt werden. Geeignete Anwendungsgebiete sind u.a. auch Überzüge, Lacke, Dichtungen, Füllstoffe und Haftungsmittel, die sich durch verbesserte physikalische und chemische Eigenschaften auszeichnen. Weiterhin ist es möglich, die erhaltenen modifizierten Polymere zum Imprägnieren von zahlreichen Substanzen zu verwenden, ferner zur Herstellung von neuen Copolymeren, beispielsweise durch Aufpfropfen der reaktiven polymeren Bruchstücke auf andere Polymere.

[0017] Das erfindungsgemäße Verfahren kann ohne großen verfahrenstechnischen Aufwand bei den üblichen Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsreaktionen eingesetzt werden, wobei die besten Ergebnisse bei radikalischen Polymerisationen erzielt werden. Diese können sowohl in der Gasphase, als auch in Lösung, in Masse oder in einer Suspension durchgeführt werden.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

[0018] 140 g Styrol wurden zusammen mit $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l Benzoylperoxid in ein Polymerisationsgefäß gegeben, welches mit einem Heizmantel, einem Rückflußkühler und einem Rührer versehen war. Die Polymerisation des Styrols wurde bei einer Temperatur von 80°C über einen Zeitraum von 5 bis 6 Stunden durchgeführt. Anschließend wurde mit einer Geschwindigkeit von 0,3 l/min über einen Zeitraum von 8 bis 12 Stunden unter intensivem Rühren Luft in das Polymerisationsgefäß eingeleitet. Danach wurde die Zufuhr von Luft gestoppt und 6 bis 8 Stunden weiterpolymerisiert, so daß die gesamte Polymerisationszeit etwa 19 bis 26 Stunden betrug. Das erhaltene Polystyrol wurde anschließend 1 bis 2 Stunden lang auf 130 bis 160°C erhitzt, wodurch man ein festes polymeres Material erhielt.

Beispiel 2

[0019] 150 g Methylmethacrylat, welches $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l 2,2-Azo-bis-isobutyronitril enthielt, wurden in ein Polymerisationsgefäß gefüllt, welches mit einem Heizmantel, einem Rückflußkühler und einem Rührer versehen war. Das Methylmethacrylat wurde zunächst 1 bis 1,5 Stunden lang bei 80° polymerisiert. Danach wurde mit einer Geschwindigkeit von 0,4 l/min unter intensivem Rühren 3 bis 4 Stunden lang bei 80°C Luft eingespeist. Die gesamte Polymerisationszeit des Methylmethacrylats betrug 4 bis 5,5 Stunden. Dabei bildete sich eine sirupartige Lösung, die zu etwa 30 bis 40 % aus Polymethylmethacrylat bestand. Anschließend fügte man erneut $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l 2,2-Azo-bis-isobutyronitril hinzu und ließ danach die sirupartige Lösung in eine metallische Gußform, die 1 bis 2 Stunden lang auf 110 bis 140°C erhitzt wurde. Es resultierte ein festes polymeres Material mit guten anwendungstechnischen Eigenschaften.

Beispiel 3

[0020] 80 g Vinylacetat, 120 g einer 5 %-igen, wäßrigen Lösung von Polyvinylalkohol, 0,08 g einer 30 %-igen wäßrigen Lösung von Wasserstoffperoxid und 0,24 g Ameisensäure wurden in das gleiche Polymerisationsgefäß wie in den Beispielen 1 und 2 gefüllt. Das Vinylacetat wurde 20 bis 40 Minuten lang bei 70°C polymerisiert. Danach wurde mit einer Geschwindigkeit von 0,8 l/min unter intensivem Rühren 100 bis 140 Minuten lang Luft eingeleitet. Die gesamte Polymerisationszeit betrug 120 bis 180 Minuten. Es resultierte eine milchähnliche, wäßrige Dispersion, die zum Kleben von Metallplatten verwendet wurde. Durch Erhitzen der wäßrigen Dispersion zwischen den Metallplatten auf 140 bis 160°C im Laufe von 1 Stunde wurde eine deutliche Verbesserung der Haftung der Metallplatten erzielt.

Beispiel 4

[0021] 80 g Styrol und 80 g Benzol wurden in das gleiche Polymerisationsgefäß, wie in Beispiel 1 beschrieben, gefüllt. Zu dieser Lösung fügte man $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l Benzoylperoxid hinzu und polymerisierte 3 bis 4 Stunden lang bei 70°C. Danach wurde mit einer Geschwindigkeit von 0,6 l/min unter intensivem Rühren 6 bis 8 Stunden lang Luft eingeleitet. Die gesamte Polymerisationszeit betrug 9 bis 12 Stunden. Die dabei gebildete lackähnliche Flüssigkeit wurde auf eine metallische Oberfläche gebracht, getrocknet und 1 Stunde lang bei 110 bis 140°C erhitzt. Es resultierte ein fester, lackähnlicher Überzug.

Beispiel 5

[0022] 100 g Vinylacetat, welches $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l 2,2-Azo-bis-isobutyronitril enthielt, wurden in das gleiche Polymerisationsgefäß, wie in Beispiel 1 beschrieben, gefüllt. Das Vinylacetat wurde über einen Zeitraum von 2 bis 3 Stunden bei 70°C polymerisiert. Danach wurde mit einer Geschwindigkeit von 0,4 l/min unter Rühren 3 bis 4 Stunden lang Luft eingeleitet, wobei sich eine sirupartige Lösung bildete, die Polyvinylacetat enthielt. Die gesamte Polymerisationszeit betrug etwa 5 bis 7 Stunden.

[0023] Analog zum Beispiel 2 wurden 100 g einer ebenfalls sirupartigen Lösung hergestellt, die Polymethylmethacrylat enthielt.

[0024] Beide sirupartigen Lösungen wurden danach miteinander vermischt und 30 Minuten lang unter intensivem Rühren auf 100 bis 130°C erhitzt, wobei man der Polyvinylacetat und Polymethylmethacrylat enthaltenden vereinigten Lösung nochmals $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l 2,2-Azo-bis-isobutyronitril hinzufügte. Die nunmehr viskose Lösung wurde in einer metallischen Gußform gegossen und 1 Stunde lang auf 130 bis 160°C erhitzt. Es resultierte ein Copolymerisat mit verbesserten anwendungstechnischen Eigenschaften.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von modifizierten Polymeren durch Einwirken eines sauerstoffhaltigen Gases auf das zu modifizierende Polymere, **dadurch gekennzeichnet**, daß zunächst das sauerstoffhaltige Gas während der Polymerisation in den Polymerisationsreaktor eingeführt wird und anschließend das sich bildende Polymerisat auf eine Temperatur von 100 bis 180°C erhitzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als sauerstoffhaltiges Gas Luft verwendet wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet, daß das sauerstoffhaltige Gas bei Temperaturen von 50 bis 100°C in den Polymerisationsreaktor eingeführt wird.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als zu modifizierende Polymere thermoplastische Polymere verwendet werden.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es bei radikalischen Polymerisationen eingesetzt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen