

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1826/94

(51) Int.Cl.⁶ : **C08F 255/00**
C08F 2/34

(22) Anmeldetag: 26. 9.1994

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 6.1997

(45) Ausgabetag: 26. 1.1998

(56) Entgegenhaltungen:

EP 138224A2
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, UNEXAMINED APPLICATIONS,
FELD C, BD. 13, NR. 21, 1989, SEITE 103 C 560,
KOKAI-NR.: 63-225 609
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, UNEXAMINED APPLICATIONS,
FELD C, BD. 16, NR. 413, 1992, SEITE 157 C 980,
KOKAI-NR.: 04-142 316

(73) Patentinhaber:

POD POLYMERE GESELLSCHAFT M.B.H.
A-2323 SCHWENHAT-MANNSWÜRTH, NIEDERÖSTERREICH (AT).

(72) Erfinder:

RÄTZSCH MANFRED DR.
KIRCHSCHLAG, OBERÖSTERREICH (AT).
HESSE ADHM DR.
DRESDEN (DE).
BUCKA HARTMUT DIPL.ING.
LEONING, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) VERFAHREN ZUR PFROPFUNG VON POLYOLEFINEN

(57) Verfahren zur Herstellung von gepropften Polyolefinen
in einem mittels Wasserdampf und gegebenenfalls Alkoholen
fluidisierten Fließbett.

AT 403 377 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Pfropfung von Polyolefinen in einem Fließbettreaktor. Es ist bekannt, Polyolefine in Anwesenheit radikalbildender Initiatoren oder durch Radikalbildung mit energiereichen Strahlen mit polymerisierbaren Monomeren, wie z.B. ethylenisch ungesättigten Verbindungen zu pfropfen.

5 Beispielsweise wird in der EP-A-437 808 ein Pfropfverfahren beschrieben, bei dem Polyolefine in fester Form mittels Elektronenstrahlen bestrahlt und anschließend in einem Reaktor mit den flüssigen bzw. gelösten Pfropfmonomeren besprüht und gefropft werden. Gemäß JP-A-63/90523 bzw. DD-PS-275 159 erfolgt die Pfropfreaktion von Polypropylen in wäßriger Dispersion, wobei als Radikalbildner Peroxyde oder Azoverbindungen verwendet werden. Der Nachteil der bekannten Pfropfverfahren liegt vor allem darin, daß
10 lange Reaktionszeiten erforderlich sind, bzw. daß die Ausbeuten an gefropften Polyolefinen nur sehr gering sind.

Es bestand demnach die Aufgabe, ein betriebssicheres Pfropfverfahren für Polyolefine zu finden, bei dem qualitativ hochwertige gefropfte Polyolefine, insbesondere mit guter Homogenität sowie mit hoher Raum/Zeitausbeute herstellbar sind. Die Lösung der Aufgabe wurde in der Verwendung eines Polyolefin-
15 Fließbettes zur Durchführung der Pfropfreaktion gefunden, das mittels Wasserdampf fluidisiert wird.

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von gefropften Polyolefinen, bei dem ethylenisch ungesättigte Pfropfmonomere und gegebenenfalls Radikalbildner mit festen Polyolefinteilchen, die ein Fließbett bilden, in Kontakt gebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyolefin-
20 Fließbett durch Einblasen von Wasserdampf und gegebenenfalls von C₁- bis C₈-Alkanoldämpfen fluidisiert wird.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es insbesondere möglich, gefropfte Olefin-Homo- oder -Copolymere in einem kontinuierlichen Prozeß mit hoher Raum/Zeitausbeute und mit guter Homogenität sowie einem großen Variationsbereich der Prozeßbedingungen bei Gewährleistung eines sicheren Betriebes auch mit schwer fließenden, zum Verkleben untereinander und an den Wänden neigenden Feststoffen zu
25 entwickeln. Unter Prozeßbedingungen sind dabei vor allem die Reaktionstemperatur, der Reaktionsdruck und die Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Komponenten zu verstehen.

Daneben ist die Verweilzeitverteilung von wesentlicher Bedeutung für die Struktur und Eigenschaften der Polymeren. Für die Herstellung von homogenen Produkten ist es unumgänglich, enge Verweilzeitverteilungen, wie sie mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ermöglicht werden, zu realisieren.

30 Die zur Pfropfung eingesetzten Polyolefine werden nach üblichen Verfahren, wie z.B. durch Lösungs-, Slurry- oder Gasphasepolymerisation hergestellt. Als Polyolefine sind beispielsweise die Homo- oder Copolymeren von Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen oder Cyclopenten möglich. Bevorzugt sind die Homo- und Copolymeren von Ethylen, Propen und 1-Buten. Besonders bevorzugt sind Polypropylene und Propylen-Ethylen-Copolymere.

35 Die Pfropfung gestaltet sich besonders einfach, wenn sie direkt im Anschluß an die Polymerisation erfolgt. Dabei wird das quasikontinuierlich aus einem Gasphasenreaktor oder aus der Flashkammer eines Slurryreaktors ausgetragene Polyolefin mit überhitztem Dampf eines Gemisches aus Wasser und gegebenenfalls eines Alkanols, wie z.B. Methanol oder Äthanol, in einen fluidisierten Rührbettreaktor gefördert und dabei auf Reaktionstemperatur aufgeheizt. Die Reaktion wird bevorzugt bei einem Druck von 0,1 bis 5 bar, besonders bevorzugt bei 0,5 bis 3 bar und bei einer Temperatur von 60 bis 150 °C, besonders bevorzugt
40 bei 90 bis 130 °C durchgeführt.

Außer Methanol- oder Äthanol Dampf können dem zur Fluidisierung des Fließbettes eingesetzten Wasserdampf auch Dämpfe von C₃- bis C₈-Alkanolen zugesetzt werden. Die Verwendung von C₁- bis C₄-Alkanolen ist bevorzugt, besonders bevorzugt wird Methanol zugesetzt. Als Fluidisierungsmittel kann
45 Wasserdampf entweder allein oder im Gemisch mit Alkanolen eingeblasen werden, wobei das Dampfgemisch aus 0,1 bis 1,0, bevorzugt 0,4 bis 1,0 Gewichtsteilen Wasser und 0 bis 0,9, bevorzugt 0 bis 0,5 Gewichtsteilen Alkanol besteht.

Bei den erfindungsgemäß verwendeten Pfropfmonomeren handelt es sich um Vinylmonomere, wie sie beispielsweise in EP-A-437 808 oder in DE-OS-43 30 356 beschrieben sind. Typische Beispiele dafür sind
50 ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren oder deren Derivate, wie z.B. Anhydride, Ester, Amide, Nitrile oder Halogenide, Vinyl-substituierte aromatische oder heteroaromatische Verbindungen oder aliphatische Vinylverbindungen bzw. deren Mischungen. Bevorzugte Pfropfmonomere sind Verbindungen aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Derivaten, der Vinyl- oder Divinylaromaten und der aliphatischen Diene. Besonders bevorzugt sind Maleinsäureanhydrid, Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylsäureester und Methacrylsäureester.
55

Im Falle der Verwendung von Radikalbildnern werden insbesondere peroxidische Initiatoren, wie z.B. Perester, Diacylperoxide, beispielsweise Dilauroyl- und Dibenzoylperoxid, Dialkylperoxidcarbonate, beispielsweise Diisopropyl- und Di-(2-ethylhexyl)peroxidicarbonat, Peroxyketale, Alkylperoxide oder Diazover-

bindungen, wie z.B. 2,2'-Azo-bis(isobutyronitril) eingesetzt. Weitere mögliche Radikalbildner sind beispielsweise in EP-A-461 881 beschrieben. Bevorzugt als Radikalbildner sind organische Peroxide mit Halbwertszeiten von 4 bis 40 min bei 100 °C, wie z.B. t-Butylperoxy-pivalat, t-Butylperoxy-2-ethylhexanoat und Dibenzoylperoxid.

5 Ppropfmonomere und Radikalbildner können entweder direkt den zu ppropfenden Polyolefinen zugesetzt werden, in einem bevorzugten Verfahren werden die Ppropfmonomeren und gegebenenfalls die Radikalbildner gemeinsam mit dem Dampf zur Fluidisierung des Fließbettes eingeblasen.

Das in den unteren Teil des Fließbettes eingeblasene Dampfgemisch besteht vorzugsweise aus 0,1 bis 1,0 Anteilen Wasser, 0 bis 0,9 Anteilen Methanol, 0,1 bis 0,9 Anteilen Ppropfmonomeren und 0 bis 0,03
10 Anteilen des Radikalbildners.

Das fluidisierte Fließbett besteht bevorzugt aus Polypropylen-Pulver oder -Granulat. Es kann zusätzlich durch Schaufeln, die auf einer Welle montiert sind, bewegt und so besonders effektiv am Koagulieren gehindert werden. Durch eventuelle weitere geeignete Einbauten wird eine Rückvermischung des Granulates weitestgehend verhindert.

15 Durch übliche Verfahrensweisen, wie z. B. Absenken des Druckes und Erhöhen der Temperatur, wird ein Großteil der im gepropften Polyolefin gelösten Monomeren entfernt. Die dabei abgesaugten Monomerdämpfe werden verdichtet, gekühlt und wieder dem Dampfkreislauf des Reaktors zugeführt.

In einem weiters bevorzugten Verfahren werden die gepropften Polyolefine im Anschluß an die Propfreaktion aufgeschmolzen und mit Maleinsäureanhydrid (MSA) in Kontakt gebracht, wobei ein Großteil
20 eventuell noch nicht umgesetzter Restmonomeren entfernt wird. Die Reaktion verläuft insbesondere im Fall von verbliebenem Rest-Styrol besonders gut. Das Aufschmelzen erfolgt bevorzugt in einem Extruder, vorzugsweise in einem Zweischnellenextruder, wobei das MSA bevorzugt als Lösung in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel, wie z.B. Aceton zugegeben wird.

Das Fließbett kann entweder in einem stehenden oder liegenden Reaktor aufrecht erhalten werden. In
25 Fig. 1 ist beispielhaft eine besonders bevorzugte Verfahrensvariante mit einem liegenden Reaktor (1) aufgezeigt. (2) bezeichnet die Zuführung des Polyolefins, (3) einen Pulverabscheider. Das Polyolefinpulver wird durch ein im Kreislauf geführtes Gasgemisch (4), das Wasserdampf (6), gegebenenfalls Alkanoldämpfe, Ppropfmonomere (7) und Radikalbildner (8) enthält, fluidisiert. Die Zugabe der Radikalbildner und Ppropfmonomeren erfolgt gegebenenfalls über geeignete Verdampfer. Das bei (5) aus dem Reaktor (1)
30 austretende Kreislaufgas, das insbesondere noch nichtabsorbierte Ppropfmonomere, Wasserdampf und gegebenenfalls Alkanoldämpfe enthält, wird mit einem Kreisgaskompressor verdichtet und wieder in den unteren Teil des Reaktors (1) gefördert. Nach einer Verweilzeit von ca. 30 bis 150 min gelangt das modifizierte Polyolefin, das noch nichtumgesetzte Ppropfmonomere und Radikalbildner enthalten kann, über eine Schleuse (9) in den Nachreaktor (10), durch den Wasserdampf (6), der gegebenenfalls geringe
35 Mengen an leichtflüchtigen Stabilisatoren enthält, im Gegenstrom gefördert wird. Anschließend wird das Polyolefin aus dem Nachreaktor (10) kontinuierlich in einen Extruder (12) gefördert, wo es in der Eingangszone aufgeschmolzen wird. Bei (13) können leichtflüchtige Lösungsmittel wie z. B. Aceton oder Wasser, die gegebenenfalls reaktive Komponenten wie z. B. Maleinsäureanhydrid enthalten, bei (14) Polymerhilfsmittel wie z. B. Stabilisatoren, Gleitmittel, Antiblockmittel, Füllstoffe, etc. zugegeben werden.

40 Nach der praktisch vollständigen Entfernung aller nichtumgesetzten Ppropfmonomeren durch eine Vakuumgasung (16) wird die Polyolefin-Schmelze mit einer Unterwassergranulierung (15) granuliert.

Beispiel 1:

45 In einem mit Schaufeln gerührten Fließbettreaktor (1) mit einem Füllvolumen von 0,4 m³, wie er in Fig. 1 schematisch gezeigt wird, wurden bei (2) 200 kg/h Polypropylenpulver (PP-Homopolymer, MFI 3 dg/min, Fa. PCD-Polymere) pneumatisch zugeführt. Das Fließbett wurde mit 950 Nm³/h eines Kreislaufgases (4), das aus 40 mol% Wasser, 58 mol% Styrol und 2 mol% t-Butylperoxy-2-ethylhexanoat (Akzo) bestand, aufrecht erhalten. Die Temperatur im Reaktor lag bei 110 °C, der Druck bei 0,19 bar, die mittlere Verweilzeit
50 des Polypropylens betrug 60 min. Anschließend wurde das gepropfte Polypropylen kontinuierlich in den Nachreaktor (10) gefördert (103 °C, 0,09 bar), in einem Zweischnellen-Extruder mit einem L/D-Verhältnis von 30 bei 250 °C unter Zusatz von 0,25 kg/h eines 1 : 1 Stabilisatorgemisches aus Irganox 168 und Irganox 1010 (Ciba) aufgeschmolzen und granuliert.

Während der Ppropfreaktion wurden keine Anbackungen im Reaktor beobachtet, es wurde ein homogenes
55 Produkt mit einem Ausstoß von 250kg/h erhalten.

Das Styrol-gepropfte Polypropylen wies folgende Kennwerte auf:

MFI (melt flow index bei 230 °C/2,16 kg)	2 dg/min
E-Modul (DIN 53452/57)	2100 MPa

AT 403 377 B

Polystyrolanteil

10 Ma% gefropft

8 Ma% Homopolymer

Die Messung des Polystyrolanteils erfolgte durch Extraktion mit Dichlorethan über 24 h bei Siedehitze in einer Soxhlet-Apparatur. Nach Abschluß der Extraktion wurden die Proben unter Vakuum bis zur
5 Gewichtskonstanz getrocknet.

Beispiele 2 und 3:

Analog zu Beispiel 1 wurde ein mit Styrol gefropftes Polypropylen hergestellt, wobei jedoch die in
10 Tabelle 1 angeführten Verfahrensparameter angewendet wurden. Als Radikalbildner wurde in Beispiel 3 t-Butylperoxybenzoat eingesetzt.

Es wurden keine Anbackungen im Reaktor festgestellt. Die erhaltenen Produkte waren homogen und wiesen die in Tabelle 2 angeführten Eigenschaftswerte auf.

Vergleichsbeispiel V1:

Analog zu Beispiel 1 wurde ein mit Styrol gefropftes Polypropylen hergestellt, wobei jedoch im
Kreislaufgas an Stelle von Wasserdampf Stickstoff eingesetzt und die in Tabelle 1 angeführten Verfahrens-
parameter angewendet wurden. Als Radikalbildner wurde t-Butylperoxybenzoat eingesetzt.
20 Das erhaltene Produkt war sehr inhomogen. Aufgrund von Anbackungen am Reaktor mußte die Anlage nach
6 Stunden außer Betrieb genommen werden.

25

30

35

40

45

50

55

AT 403 377 B

Tabelle 1

Pfropfbedingungen						
Beispiel	Zusammensetzung des Kreislaufgases		Reaktionsbedingungen im Pfropfreaktor			
	Komponente	Molprozent	Temperatur in °C	Druck in bar	mittlere Verweilzeit in min	Kreisgasmenge in m ³ /h
1	Wasser	40	110	0.19	60	950
	Stickstoff					
	Styren	58				
	Hexanoat	2				
	Benzoat					
2	Wasser	87	140	0.89	120	990
	Stickstoff					
	Styren	13				
	Hexanoat					
	Benzoat					
3	Wasser	87	130	0.89	50	970
	Stickstoff					
	Styren	10				
	Hexanoat					
	Benzoat	3				
Vergleichsbeispiel	Wasser		130	0.89	70	1100
	Stickstoff	65				
	Styren	34				
	Hexanoat					
	Benzoat	1				

Tabelle 2

Produktkennwerte				
Beispiel	MFI* (dg/min)	E-Modul (MPa)	Polystyrolanteil (Ma%)	
			gefropft	Homopolymer
1	2	2100	10	8
2	2	1900	8	3
3	2	2030	10	8
V1	inhomogenes Produkt, stark schwankende Werte			

* 230 °C/2,16 kg (DIN 53735)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von gefropften Polyolefinen, bei dem ethylenisch ungesättigte Pfpfropfmonomere und gegebenenfalls Radikalbildner mit festen Polyolefinteilchen, die ein Fließbett bilden, in Kontakt gebracht werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polyolefin-Fließbett durch Einblasen von Wasserdampf und gegebenenfalls von C₁- bis C₈-Alkanoldämpfen fluidisiert wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Dampf aus einem Gemisch von 0,1 bis 1,0, bevorzugt 0,4 bis 1,0 Gewichtsteilen Wasser und 0 bis 0,9, bevorzugt 0 bis 0,5 Gewichtsteilen Alkanol besteht.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Pfpfropfmonomeren und gegebenenfalls Radikalbildner gemeinsam mit dem Dampf in das Fließbett eingeblasen werden.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Polyolefine Polypropylene oder Propylen-Ethylen-Copolymere eingesetzt werden.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Pfpfropfmonomere Verbindungen aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Derivaten, der Vinyl- oder Divinylaromaten und aliphatischen Diene eingesetzt werden.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die gefropften Polyolefine im Anschluß an die Pfpfropfreaktion aufgeschmolzen und mit Maleinsäureanhydrid, bevorzugt als Lösung in einem leicht flüchtigen Lösungsmittel, in Kontakt gebracht werden.

Hiezu 1 Blatt Zeichnungen

Fig. 1

