



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1
Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **152 347 B1**

4(51) **C 08 F 114/06**
C 08 F 2/18

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 F / 223 026 5

(22) 01.08.80

(45) 15.07.87

(44) 25.11.81

(71) VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD

(72) Kaltwasser, Hans, Dr. Dipl.-Chem.; Kiesel, Volker, Dr. Dipl.-Chem.; Schirge, Harald, Dr. Dipl.-Chem.; Schlegel, Roland, Dipl.-Chem.; Schmidt, Georg, Dipl.-Ing., DD

(54) **Verfahren zur Herstellung von überwiegend aus Vinylchlorid bestehenden Polymerisaten**

ISSN 0433-6461

5 Seiten

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von überwiegend aus Vinylchlorid bestehenden Polymerisaten nach dem Prinzip der Suspensions- bzw. der Mikrosuspensionspolymerisation, das sowohl in Batch-, Stufen- oder kontinuierlicher Fahrweise ablaufen kann, und unter Verwendung von bekannten Dispergatoren und/oder bekannten Emulgatoren, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem Polymerisationsansatz eine Kombination, bestehend aus bekannten Initiatoren vom Typ der Diacylperoxide in Mengen von 0,03 bis 0,3% bezogen auf das Monomere und/oder der aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Peroxidcarbonate in Mengen von 0,005 bis 0,05% bezogen auf das Monomere vor Reaktionsbeginn, einer löslichen und/oder wasserlöslichen Metallverbindung der I bis VIII Nebengruppe des PSE in Mengen von 0,005 bis 0,1 Mol/Mol Initiator, vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 0,05 Mol/Mol Initiator, vor oder während der Polymerisation, und einem wasserlöslichen und/oder teilweise löslichen Reduktionsmittel in Mengen von 2 bis 100, vorzugsweise 10 bis 20 Mol/Mol der Metallverbindung, intermittierend oder kontinuierlich zugesetzt wird

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von überwiegend aus Vinylchlorid bestehenden Polymerisaten nach dem Prinzip der Suspensions- bzw. der Mikrosuspensionspolymerisation, das sowohl in Batch-, Stufen- oder kontinuierlicher Fahrweise ablaufen kann, und unter Verwendung von bekannten Dispergatoren und/oder bekannten Emulgatoren durchgeführt wird

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß bei Vinylchloridpolymerisationen der Reaktionsablauf stark autokatalytischen Charakter trägt. Auf Grund der stark ansteigenden Reaktionsgeschwindigkeit, vor allem im Bereich hoher Umsätze, treten Warmemengen auf, die speziell in großtechnischen Anlagen die Raum-Zeit-Ausbeute stark einschränken. Es sind Verfahren bekannt, bei denen durch Verminderung der notwendigen Initiatormenge und dem gleichzeitigen Einsatz von Reduktionsmitteln [DT-OS 172524, DT-OS 1595519], Redoxsystemen [EP 586988, AP 2683 140, AP 2729624] oder durch Zusatz von Elektronendonatoren wie z. B. tertiären Aminen (D. Swen, Organic Peroxids, Vol. II, Wiley Interscience Nr. 1971, S.74-870) ein günstiger kinetischer Reaktionsablauf möglich sein soll. Andere bekannte Verfahren bedienen sich z. B. neben den üblichen Peroxoverbindungen noch metallorganischer Katalysatoren auf der Basis von Borderivaten [GB-PS 865651, US 3041324]. Ein spezieller Überblick wird in der Monographie von KAINER „PVC und VC-Mischpolymerisate“ gegeben.

Allen diesen Verfahren ist jedoch gemeinsam, daß sie ausschließlich nur für wasserlösliche Initiatoren, nicht aber für lösliche geeignet sind, zum anderen aber trotz ihrer Beschleunigung des Reaktionsablaufes einen wesentlichen Abbau des autokatalytischen Reaktionsverlaufes nicht erreichen.

Es sind weiterhin Verfahren bekannt, die beim Einsatz von löslichen Initiatoren gleichmäßige Polymerisationsabläufe ermöglichen sollen. In der US-Patentschrift 3985718 wird ein System, bestehend aus einem Initiator für olefinische Monomere, zwei sich in Art und Koordination unterscheidende Metallchelatverbindungen und einem Elektronendonator beschrieben. In der US-Patentschrift 3954664 wird ein System aus einem wasserlöslichen Kupfersalz, einem mit diesem Salz einen Chelatkomplex eingehenden Komplexbildner sowie ein Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumcyanid verwendet.

Diese Verfahren sind für technische Polymerisationen jedoch aufgrund der hohen Einsatzmengen der angegebenen Bestandteile sowohl in qualitativer als auch in ökonomischer Hinsicht bezüglich des Endproduktes nicht geeignet.

Es ist weiterhin ein Verfahren bekannt, das in Anwesenheit eines Keimlatex, der den gesamten Initiator enthält, ein Mikrosuspensionspolymerisationsverfahren durchgeführt, und den Reaktionsablauf durch den Zusatz einer aus einem wasserlöslichen Übergangsmetallsalz und einem Komplexbildner entstehenden löslichen

Übergangsmetallkomplexverbindung aktiviert und steuert (DT-OS 2427385, DT-OS 2618761). Als

Übergangsmetallverbindungen werden Chloride, Sulfate, Nitrate oder Acetate des V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn und Ag und als Komplexbildner Mono- und Polycarbonsäuren, Lactone, Ketone und Carbazone genannt. Die einzusetzenden

Übergangsmetallmengen werden mit 0,1-10 mol/mol Initiator angegeben, die Zugabe des Komplexbildners erfolgt bis zur stöchiometrischen Menge bezüglich der Metallverbindung.

Das Verfahren ist weiterhin dadurch charakterisiert, daß als Initiator ein Diacylperoxid eingesetzt wird und zur Beendigung der Reaktion zusätzlich ein Abstopppmittel verwendet werden kann bzw. verwendet werden muß.

Wesentliche Nachteile dieses Verfahrens sind die hohen notwendigen Übergangsmetallkonzentrationen, die eine wesentliche Verschlechterung der Thermostabilität der Endprodukte bewirken, die Beschränkung auf Diacylperoxide als einzusetzende Initiatoren und der Einsatz von Abstopppmitteln zur Beherrschung der Polymerisation bei hohen Umsätzen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Herstellung von überwiegend aus Vinylchlorid bestehenden Polymerisaten, die vorzugsweise nach dem Prinzip der Suspensions- und Mikrosuspensionspolymerisation mit einer verbesserten Reaktionsführung gewonnen werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Homo- und Copolymerisaten des Vinylchlorids nach dem Prinzip der Suspensions- und Mikrosuspensionspolymerisation, die in Batch-, Stufen- oder kontinuierlicher Fahrweise oder unter Verwendung von Keimlatices ablaufen, zu entwickeln, wobei bekannte Initiatoren oder Initiatorkombinationen und Polymerisationshilfsstoffe sowie geeignete Zusätze zur Verbesserung der Reaktionsführung verwendet werden

Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, indem dem Polymerisationsansatz eine Kombination, bestehend aus bekannten Initiatoren vom Typ der Diacylperoxide in Mengen von 0,03–0,3% bezogen auf das Monomere und/oder der aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Peroxidcarbonate in Mengen von 0,005 bis 0,05% bezogen auf das Monomere vor Reaktionsbeginn, einer olloslichen und/oder wasserlöslichen Metallverbindung der I–VIII Nebengruppe der PSE in Mengen von 0,005–0,1 Mol/Mol Initiator, vorzugsweise in Mengen von 0,01–0,05 Mol/Mol Initiator, vor oder während der Polymerisation, und einem wasserlöslichen und/oder teilweise olloslichen Reduktionsmittel in Mengen von 2–100, vorzugsweise 10–20 Mol/Mol der Metallverbindung, intermittierend oder kontinuierlich zugesetzt wird.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

In einem Druckkessel von 10 m³ Inhalt werden 4,5 t Wasser, 4 t Vinylchlorid, 4 kg Methylzellulose und 3,2 kg Dilauroylperoxid sowie 0,64 kg Dicetylperoxidcarbonat als Initiatoren gegeben

Die Mischung wird unter Ruhren auf 55°C erhitzt und auspolymerisiert. Die Polymerisationszeit beträgt 12,5 h. Nach 11 h setzte ein starker Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit ein, so daß trotz voller Kühlung die Innentemperatur auf 63°C anstieg. Der Umsatz wurde zu 90,5% ermittelt. Es wurde ein Produkt mit einem mittleren Korndurchmesser von 120 µm erhalten, was ein Schüttgewicht von 0,457 g/cm³ und eine Weichmacheraufnahme von 25,8 Gew.-% (nach der Zentrifugenmethode) aufwies.

Beispiel 2

Es werden wiederum 4,5 t Wasser, 4 t Vinylchlorid, 4 kg Methylzellulose, 3,2 kg Dilauroylperoxid und 0,64 kg Dicetylperoxidcarbonat in einen 10 m³-Druckkessel gegeben. Zusätzlich werden 0,5 mol eines Cu-Salzes einer Kokosolfettsäure (Jodzahl 1) zugesetzt.

Die Mischung wird ebenfalls auf 55°C aufgeheizt und nach Erreichen der Polymerisationstemperatur mit der Dosierung einer wäßrigen Ascorbinsäurelösung begonnen. Die Konzentration der Lösung beträgt 20 g/l. Während der ersten Polymerisationsstunde werden 25 l und während der zweiten Polymerisationsstunde 5 l dieser Lösung dem Polymerisationskessel kontinuierlich zugesetzt. Ab der zweiten bis zur sechsten Polymerisationsstunde beträgt die zu dosierende Menge an Ascorbinsäurelösung nur noch 2 l/h.

Nach 8 h zeigt der beginnende Druckabfall das Ende der Polymerisation an, ohne daß ein sonst üblicher starker Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit gegen Ende der Reaktion auftrat.

Der Feststoffgehalt der Suspension beträgt 45,3%, was einem Umsatz von 92,8% entspricht. Der mittlere Korndurchmesser des aufgearbeiteten Produkts beträgt 130 µm. Das Schüttgewicht beträgt 0,515 g/cm³ bei einer Weichmacheraufnahme von 22,1%.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

In einem Druckkessel von 10 m³ Inhalt werden 5 t Wasser, 2,6 t Vinylchlorid, 15,6 kg eines Alkylsulfonats, 2,6 kg Dilauroylperoxid und 0,65 kg Dicetylperoxidcarbonat vorgelegt.

Die Mischung wird in bekannter Weise einer Homogenisierung unterworfen und dann auf 50°C Polymerisationstemperatur aufgeheizt. Die Ruhrgang erfolgt mittels Schragblatttrührer bei Umfangsgeschwindigkeiten von 0,5 m/s. Die Polymerisationsreaktion zeigt den typischen autokatalytischen Verlauf mit starkem Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit kurz vor Ende der Polymerisation. Trotz voller Kühlung stieg in dieser Zeit die Innentemperatur auf 65°C an. Nach 10,5 h war die Polymerisation beendet. Der Latex hatte einen Feststoffgehalt von 31,4%, was einem Umsatz von 88% entspricht. Der Anteil an Ausscheidungen und Schalen betrug 0,3%. Die durchschnittlichen Teilchengrößen im Latex betragen 1,25 µm. Der Latex wurde über Zerstäubungstrocknung aufgearbeitet. Die Viskosität einer Paste, hergestellt aus 60 Teilen PVC und 40 Teilen DOP, beträgt 2500 mPas bei einem Schergefälle von 48,6 s⁻¹ (gemessen im Rotationsviskosimeter Rheotest 2).

Beispiel 4-7

In einem Druckkessel von 10 m³ Inhalt werden 5 t Wasser, 2,6 t Vinylchlorid, 15,6 kg eines Alkylsulfonates, 2,6 kg Dilauroylperoxid und 0,65 kg Dicetylperoxidcarbonat vorgelegt und die entsprechenden Mengen an wasser- und/oder olloslichen Cu-Salzen zugesetzt.

Die Mischung wird in bekannter Weise einer Homogenisierung unterworfen und dann auf 50°C Polymerisationstemperatur aufgeheizt. Die Ruhrgang erfolgt mittels Schragblatttrührer bei Umfangsgeschwindigkeiten von 0,5 m/s. Nun wird mit der Dosierung einer wäßrigen Lösung des Reduktionsmittels begonnen. Während der ersten Stunde werden 25 l dieser Lösung, während der zweiten Stunde 5 l dosiert. Während der verbleibenden Reaktionszeit erfolgt eine Zugabe von 2 l/h bis zum beginnenden Druckabfall.

Die Tabelle 1 zeigt die Konzentrationen der verwendeten Cu-Verbindungen, der Reduktionsmittel und die Polymerisations- und Produktparameter aufgeführt. Die Aufarbeitung der Latices erfolgt über Zerstäubungstrocknung.

Tabelle 1

Vers Nr.	CuSO ₄ 5H ₂ O	Cu-Salz d Kokosfett- saure	Reduktions- mittel	Kon- zen- tration	Pm- zeit	FS	Umsatz	Koagulat	Pastenviskos Rheotest 2
	(mol)	(mol)		(g/l)	(h)	(%)	(%)	(%)	D = 48,6 s ⁻¹ (mPas)
4	—	0,31	Ascorbinsäure	18	6,5	31,76	89,5	0,1	2150
5	—	0,25	Monoacetyl- hydrazin	7	6	31,37	87,9	0,12	2225
6	0,11	0,20	Ascorbinsäure	18	7	31,44	88,2	0,18	2400
7	0,31	—	Ascorbinsäure	18	7	31,52	88,5	0,15	2650

Das zeitliche Umsatzverhalten der Polymerisationsversuche war über den gesamten Verlauf konstant und steuerbar. Auch im Bereich hoher Umsätze trat keine Selbstbeschleunigung der Reaktion ein.

Beispiel 8

a) Herstellung des Ausgangs- bzw. Keimlatex

In einem 10 m³-Druckkessel werden 2 t Vinylchlorid, 5,32 t Wasser, 16 kg eines Alkylsulfonates, 2 kg LPO und 0,5 kg Dicytperoxidcarbonat vorgelegt.

Anschließend wird diese Mischung einer starken Homogenisierung unterworfen und bei 52°C bis zum beginnenden Druckabfall polymerisiert. Die Polymerisationszeit beträgt 9,5 h. Es wird ein Latex mit einem Feststoffgehalt von 24,8% erhalten, was einem Umwandlungsgrad von 87,9% entspricht. Die durchschnittliche Teilchengröße des Latex beträgt 1,1 µm. Die Paste (PVC/DOP = 60/40), eines über Zerstäubungstrocknung aufgearbeiteten Teils des Latex, besitzt eine Viskosität von 3800 mPas (gemessen mit dem Rotationsviskosimeter Rheotest 2 bei Schergeschwindigkeiten von 48,6 s⁻¹).

b) Polymerisation in Anwesenheit von Keimlatex

In einem 10 m³-Druckkessel werden 4520 kg des in Beispiel 8 a) hergestellten Ausgangslatex vorgelegt (das entspricht einer PVC-Menge von 1120 kg) und 0,031 mol eines Cu-Konkosolfettsäuresalzes zugesetzt. Nun werden 2500 kg Vinylchlorid in den Kessel dosiert und die Intensität der Rührung so erhöht, daß sich Ruherrumfangsgeschwindigkeiten für den Schragblattrührer von 3,25 m/s ergeben. Nach einer Ruhrzeit von 20 Minuten wird auf eine Polymerisationstemperatur von 52°C aufgeheizt und gleichzeitig die Ruhrintensität auf Ruherrumfangsgeschwindigkeiten von 0,5 m/s reduziert. Jetzt wird mit der Dosierung einer wäßrigen Ascorbinsäurelösung, deren Konzentration 1,8 g/l beträgt, begonnen. Während der ersten Stunde der Polymerisation werden 25 l dieser Lösung, während der zweiten Stunde 5 l und bis zum eintretenden Druckabfall nach 8 h weitere 2 l/h dosiert. Auch bei dieser Verfahrensweise war das zeitliche Umsatzverhalten über den gesamten Polymerisationsverlauf konstant und steuerbar.

Es wird ein Latex von 49,50% Feststoff erhalten, was einem realen Umsatz von 88,6% entspricht. Die Ausscheidungen lagen bei lediglich 0,1%. Der mittlere Korndurchmesser des Latex liegt bei 1,4 µm. Das über Zerstäubungstrocknung aufgearbeitete Produkt läßt sich zu einer Paste mit einer Viskosität von 2180 mPas verarbeiten (gemessen im Rotationsviskosimeter bei Schergeschwindigkeiten von 48,6 s⁻¹).

Beispiel 10 (Vergleichsbeispiel nach Stand der Technik)

In einem 10 m³-Druckkessel werden wiederum 4520 kg des in Beispiel 8 a) hergestellten Ausgangslatex vorgelegt (entspricht einer PVC-Menge von 1120 kg) und diesmal aber 0,291 mol CuSO₄ · 5H₂O zugesetzt. Nun werden 2500 kg Vinylchlorid in den Kessel dosiert und auf 50°C aufgeheizt. Nach Erreichen der Polymerisationstemperatur wird mit dem Dosieren einer wäßrigen Ascorbinsäurelösung begonnen, deren Konzentration 4 g/l beträgt. In den ersten 3 Stunden wird von dieser Lösung solch eine Menge dosiert, daß 9,5 g Ascorbinsäure pro Stunde erreicht werden. Während der nächsten drei Stunden beträgt die Zusatzmenge 6,5 g Ascorbinsäure pro Stunde und während der verbleibenden Polymerisationszeit 3 g/h. Während sich in den ersten 7 Stunden der Polymerisation ein annähernd gleichmäßiger sich nur in geringem Maße verstärkender Reaktionsablauf ergab, setzte ab der Stunde 8, gerechnet vom Beginn der Ascorbinsäuredosierung, eine überaus starke Gelphasenreaktion ein, die nur durch Zusatz von Abstopfmitteln unter gleichzeitiger Entspannung des Polymerisationskessels abgefangen werden konnte.

Der Feststoff des erhaltenen Latex beträgt 47,55%, die Ausscheidungen beliefen sich auf 285 kg (= 11,4%). Somit ergibt sich ein Umwandlungsgrad von 89,9%. Das über Zerstäubungstrocknung aufgearbeitete Produkt ergibt eine Paste (Verhältnis PVC/DOP = 60/40) von 3250 mPas (gemessen im Rotationsviskosimeter Rheotest 2 bei Schergeschwindigkeiten von 48,6 s⁻¹).

Beispiel 11–13

In einem 10 m³-Druckkessel werden 2 t Vinylchlorid, 5,2 t Wasser, 16 kg eines Alkylsulfonates, 2 kg Dilauroylperoxid und 0,4 kg Dicytperoxidcarbonat sowie die in Tabelle 2 angegebenen Mengen an wasser- oder -löslichen Cu-Salzen zugesetzt. Die Mischung wird in bekannter Weise einer Homogenisierung unterworfen und danach auf 50°C Polymerisationstemperatur aufgeheizt. Die Rührung erfolgt mittels Schragblattrührer bei Umfangsgeschwindigkeiten von 1,65 m/s. Nun wird mit der Dosierung der wäßrigen Lösung der Reduktionsmittel begonnen (siehe Tabelle 2). Während der 1. Stunde werden 35 l dieser Lösung, während der 2. Stunde 15 l und bis einschließlich der 4. Stunde jeweils weitere 8 l/h eindosiert. Ab der 4. Stunde, bei einem Umsatzgrad von 40%, beginnt die kontinuierliche Dosierung von frischem Vinylchlorid, wobei innerhalb von 8 h 3500 kg des Monomeren eingetragen werden. In dieser Zeit beträgt die Dosiermenge der wäßrigen Reduktionsmittellösung nur noch 4 l/h. Nach dem Ende der VC-Dosierung wird die Ruherrdrehzahl auf Umfangsgeschwindigkeiten von 0,55 m/s zurückgenommen und bei einsetzendem Druckabfall die Dosierung des Reduktionsmittels eingestellt.

Tabelle 2

Nr.	CuSO ₄ · 5 H ₂ O säure (mol)	Cu-Salz d. Kokosfett-	Reduktions- mittel (RM) d. RM	Kon- zentr. (g/l)	Pm- zeit (h)	Fest stoff (%)	Umsatz (%)	Koagu- lat (%)	Visko- sität (48,6 s ⁻¹) (mPas)
11	0,055	—	Ascorbinsäure	1,35	12,5	48,6	89,3	0,12	2285
12	—	0,055	Monoazetyl- hydrazin	0,5	13	48,2	88,1	0,1	2520
13	—	0,162	Na ₂ S ₂ O ₅	3,7	12	47,6	85,9	0,18	2880

Durch die beschriebene Verfahrensweise war es möglich, über den gesamten Polymerisationszeitraum ein konstantes zeitliches Umsatzverhalten zu erreichen. Die erreichten Polymerisations- und Produktparameter sind ebenfalls aus Tabelle 2 ersichtlich.