



## Ausschliessungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes  
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1589 09

Int.Cl.<sup>3</sup> 3(51) C 08 K 3/24  
C 08 K 3/32

## FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

AP C 08 K/ 2300 021  
P-224292

(22) 15.05.81  
(32) 15.05.80

(44) 09.02.83  
(33) PL

siehe (73)

KUBICA, BENEDYKT, DR.; WÓJCIK, JERZY, DR.; JURCZAK I, ROMAN, DIPL.-ING.;  
DURAK, MAKSYMILIAN, DR.-ING.; PL;  
JURCZAK II, ROMAN, DIPL.-ING.; GRZESLO, JOZEF; MURANSKI, JERZY, DIPL.-ING.; PL;  
OSRODEK BADAWCZO-ROZWOJOWY KAUCZUKOW I TWORZYW WINYLOWYCH OSWIECIM, OSWIECIM-BOLEN, PL  
IPB (INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN), 1020 BERLIN, WALLSTRASSE 23/24

## STABILISATOR ZUR SUSPENSIONSPOLYMERISATION VON MONOMEREN

Die Erfindung betrifft einen hochaktiven Stabilisator für die Suspensionspolymerisation solcher Monomere, wie Styrol, Alphamethylstyrol, Divinylbenzol, Akrylnitril und Ester der Akryl- und Methakrylsäure. Der Stabilisator besteht aus einer Mischung des nach einer bekannten Methode oder einem Kalziumphosphat hergestellten Kalziumphosphates mit einem Kalziumsalz der Essigsäure oder einem Kalziumsalz der Propionsäure in einer Menge von 5 bzw. 20 Gew.-% bezogen auf die Masse des Kalziumphosphates. Der erfindungsgemäße Stabilisator wird in den Polymerisationsprozessen in Form einer flüssigen Suspension mit bis 35 Gew.-% Trockenmasse oder nach der Trocknung und Zerkleinerung in Form eines Pulvers eingesetzt.

230002 1 -1-

Berlin, den 2. 10. 81

AP B 08 K/230 002/1

59 256 12

## Stabilisator zur Suspensionspolymerisation von Monomeren

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen hochaktiven Suspensionsstabilisator, der bei der Polymerisation und Kopolymerisation solcher Monomere, wie Styrol, Alphamethylstyrol, Divinylbenzen, Akrylnitril sowie Ester der Akryl- und der Methakrylsäure angewandt wird.

### Bekannte technische Lösungen

Allgemein wird als Stabilisator der Polymerisationssysteme das Kalziumphosphat oder -polyphosphat, in einer Menge von 0,3 bis 0,6 Gew.-% bezogen auf die zubereitete Wasserphase angewandt. Die Aktivität des anzuwendenden Stabilisators hängt vorwiegend von dessen Herstellungsverfahren und von der Zugabe von Modifikatoren ab, welche die Beschichtungsfähigkeit der in der Wasserphase verteilten polymerisierenden Perlen beeinflussen.

Es ist ein Verfahren zur Herstellung von Suspensionsstabilisator nach der PO-PS 72 906 bekannt, bestehend darin, daß das Ausfällen des Kalziumphosphates unmittelbar in dem Polymerisationsreaktor, durch Einführung wäßriger Natriumphosphatlösung in wäßrige Kalziumchloridlösung mit dem darin enthaltenen Natriumsalz eines Styrol-Kopolymeren mit Maleinsäure erfolgt.

Ein derart vorbereiteter Stabilisator führt zu guten Ergebnissen der bei Temperaturen bis 100 °C zu führenden Poly-

230002 1

AP B 08 K/230 002/1

59 256 12

- 2 -

merisationsprozesse, während bei höheren Temperaturen die Wirksamkeit der Stabilisation mittels dieses Schutzkolloides unzureichend ist.

Es ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines Stabilisators für die bei höheren Temperaturen zu führenden Suspensionspolymerisationsprozesse, nach der PO-PS 99 897 bekannt. Dieses Verfahren besteht darin, daß aus einer Suspension des Kalziumhydroxides oder Kalkwassers mit geringen Mengen von Magnesium- und Ammoniumverbindungen das Kalziumpolyphosphat beim Einsatz einer verdünnten Phosphorsäure ausgeschieden wird. Das gewonnene Produkt wird nach Abfiltrieren mit entmineralisiertem Wasser zu einer feinen Suspension angemacht, welche zur Zubereitung der Suspension von polymerisierenden Systemen angewandt wird.

Das grundsätzliche Parameter der Güte eines Suspensionsstabilisators besteht in seiner Fähigkeit zur gleichmäßigen Beschichtung der Oberfläche der polymerisierenden, sich in der Wasserphase befindlichen Monomerperlen. Diese Fähigkeit ist von der Struktur und Größe der Stabilisatorpartikel und von der Ladungsart auf ihrer Oberfläche abhängig.

#### Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, die Nachteile bekannter Stabilisatorsysteme zu vermeiden.

230002 1

AP B 08 K/230 002/1

59 256 12

- 3 -

### Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Koagulation des Kalziumphosphates zu verhindern.

Unerwartet hat sich erwiesen, daß dies mit Hilfe von Kalziumsalzen der Essigsäure oder der Propionsäure möglich ist. Die genannten Verbindungen werden nach Zugabe zu dem Kalziumphosphat auf der Oberfläche seiner Teilchen adsorbiert und stabilisieren dank der begrenzten Dissoziation die Oberflächenladung hervorragend.

Der erfindungsgemäße Stabilisator, der das nach bekanntem Verfahren hergestellte Kalziumphosphat in Form von Hydroxyapatit bildet, enthält außerdem ein Kalziumsalz der Essigsäure oder ein Kalziumsalz der Propionsäure in einer Menge von 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Masse des Kalziumphosphates.

Der Stabilisator mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann für die Polymerisationsprozesse in Form einer flüssigen Suspension mit einem Gehalt an Trockenmasse bis 35 Gew.-% oder nach dem Austrocknen und Zerkleinern in Form eines Pulvers angewandt werden, das vermischt mit der Wasserphase aufquillt und eine feine Suspension bildet.

Der erfindungsgemäße Stabilisator weist eine beträchtlich höhere Aktivität als die bekannten Stabilisatoren auf, was erlaubt, dessen Konzentration in den Polymerisationsprozessen zu erniedrigen, was wieder die Produktionskostenabsenkung beeinflusst sowie zur Begrenzung der entstehenden

230002 1

AP B 08 K/230 002/1

59 256 12

- 4 -

schädlichen industriellen Abwässer beiträgt. Ein Vorteil des Stabilisators besteht auch in der Bildung der Polymerperlen mit bestimmtem Größenbereich, was den Streubereich der Körnigkeit des gewonnenen Produktes beschränkt.

Der erfindungsgemäße Stabilisator wird nachstehend anhand einiger Zubereitungsbeispiele näher erläutert. Seine Vorteile ergeben sich aus den Vergleichsuntersuchungen der Stabilisationsfähigkeit in der Suspensionspolymerisation vom Styrol.

#### Ausführungsbeispiel

##### Beispiel I

In einen Mischer mit einem schnellrotierenden Rührwerk werden 100 kg des nassen Kalziumphosphatniederschlags, enthaltend ungefähr 30 % Trockenmasse sowie 20 dcm<sup>3</sup> 25%ige wäßrige Kalziumacetatlösung eingeführt. Nach 2 Stunden Rühren wird eine homogene flüssige Stabilisatorsuspension erhalten.

##### Beispiel II

Es wird wie im Beispiel I verfahren, jedoch wird die Zugabe von Kalziumacetat auf 2,5 dcm<sup>3</sup> 25%ige wäßrige Lösung beschränkt.

##### Beispiel III

Es wird wie im Beispiel I verfahren, wobei an Stelle des Kalziumacetates 10 dcm<sup>3</sup> 20%ige wäßrige Kalziumpropionat-

230002 1

AP B 08 K/230 002/1

59 256 12

- 5 -

lösung eingeführt werden.

#### Beispiel IV

Der Stabilisator wird wie im Beispiel I vorbereitet. Die erhaltene Suspension wird ausgetrocknet und in einer Schlagmühle zu einem Pulver zerkleinert.

Der nach den Beispielen I bis IV zubereitete Stabilisator wurde bei der Suspensionspolymerisation von Styrol und bei der Kopolymerisation von Styrol mit Divinylbenzol eingesetzt, indem eine wäßrige Phase mit dem Gehalt von 0,15 % und 0,05 Gew.-% des Stabilisators zubereitet wird. Der Polymerisationsprozess verlief richtig. Die erhaltenen Perlen hatten eine Masse von 0,25 bis 0,75 mm und bildeten 97 % der Gesamtmasse des Produktes. Die physikalisch-chemischen und die Verarbeitungseigenschaften des Polymeren waren in der Norm.

In der Tabelle 1 ist der Einfluß des in seiner Zusammensetzung 15 Gew.-% Kalziumacetat enthaltenden Kalziumphosphates auf den Verlauf der Suspensionspolymerisation von Styrol im Vergleich zu Kalziumphosphat ohne Modifikatorzugabe dargestellt.

Tabelle 1

Kalziumphosphat	Stabilisatorgehalt in der wäßrigen Phase in Gew.-%	Stabilisations- fähigkeit
-----------------	--	------------------------------

reine Form

0,15

gut

230002 1

AP B 08 K/230 002/1  
59 256 12

- 6 -

reine Form	0,05	sperrt - schlecht
mit Kalziumacetat- zugabe	0,05	gut

---

Positive Ergebnisse wurden auch beim Einsatz des erfindungs-  
gemäßen Stabilisators bei der Suspensionspolymerisation von  
Methakrylsäureestern erreicht.

230002 1

AP B 08 K/230 002/1

59 256 12

- 7 -

Erfindungsanspruch

1. Stabilisator zur Suspensionspolymerisation solcher Monomere, wie Styrol, Alphamethylstyrol, Divinylbenzol, Akrylnitriyl und Ester der Akryl- und der Methakrylsäure, in Form von Kalziumphosphat, das nach einer bekannten Methode in Form von Hydroxyapatit erhalten wird, gekennzeichnet dadurch, daß es ein Kalziumsalz der Essigsäure oder ein Kalziumsalz der Propionsäure, in einer Menge von 5 - 20 Gew.-%, bezogen auf die Masse des Kalziumphosphates, enthält.
2. Stabilisator nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß er für die Polymerisationsprozesse in Form einer flüssigen Suspension mit einem Gehalt an Trockenmasse bis 35 Gew.-% oder auch nach der Austrocknung und Zerkleinerung in Form eines Pulvers eingesetzt wird.