



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1579 07

Int.Cl.³

3(51) C 08 F 14/06

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F/ 2289 241

(22) 03.04.81

(44) 15.12.82

- (71) VEB CHEMISCHE WERKE BUNA, SCHKOPAU;DD;
(72) FILIES, WOLFGANG,DIPL.-CHEM.;KALTWASSER, HANS,DR. DIPL.-CHEM.;
KIESEL, VOLKER,DR. DIPL.-CHEM.;SCHIRGE, HARALD,DR. DIPL.-CHEM.;DD;
SCHLEGEL, ROLAND,DIPL.-CHEM.;DD;
(73) siehe (72)
(74) GERHARD HENKE, KOMBINAT VEB CHEMISCHE WERKE BUNA, 4212 SCHKOPAU

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HOMO- ODER COPOLYMEREN DES VINYLCHLORIDS

(57)Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Homo- oder Copolymerisaten des Vinylchlorids nach dem Prinzip der Suspensions- oder Mikrosuspensionspolymerisation mit einem erweiterten Anwendungsgebiet unter Verwendung bekannter Dispergatoren, bekannter ionischer und/oder nichtionischer Emulgatoren und bekannter monomerloeslicher Initiatoren. Das wird erfindungsgemaess dadurch erreicht, dass einer Polymerdispersion nach 50 % des Monomereumsatzes weiteres Monomeres oder eine Monomerenmischung in Mengen von 5 - 30 % der urspruenglichen Monomerkonzentration zudosiert wird und die Reaktionsgeschwindigkeit durch Dosierung von monomerloeslichen Redoxsystemen gesteuert wird. Bei diesem Verfahren werden Polymerisate erhalten, die alle Vorteile kompakterer Teilchen, wie z. B. hoehere Schuettdichten, geringere Weichmacherabsorption, niedrigere Pastenviskositaaeten mit erhoeheter Lagerstabilitaet, gewaehrleisten.

228924 1

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Homo- oder Copolymeren
des Vinylchlorids

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Homo- oder Copolymerisaten des Vinylchlorids nach dem Prinzip der Suspensions- oder Mikrosuspensionspolymerisation mit erweitertem Anwendungsgebiet unter Verwendung bekannter Dispergatoren in Mengen von 0,02 bis 0,15 %, ionischen und/oder nichtionischen Emulgatoren in Mengen von 0,2 bis 3 % und monomerlöslichen Initiatoren in Mengen von 0,01 bis 0,3 % jeweils bez. a. Monomeres.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Vinylmonomere, insbesondere Vinylchlorid, in einer vorgelegten PVC-Dispersion aufzupolymerisieren. Das betrifft sowohl das Prinzip der Suspensions- als auch Mikrosuspensionspolymerisation.

So wird bei der VC-S-Polymerisation das Monomere kontinuierlich dem Reaktor zugesetzt, wobei neben Problemen der Steuerung der Reaktion eine ständige Beeinflussung des Kornbildungsprozesses erfolgt und damit sehr uneinheitliche Produkte entstehen (DE-OS 2 125 015). Es ist weiterhin bekannt, einen Teil des Monomeren nach Beginn des Druckabfalls dem Polymerisationsgemisch eventuell mit weiterem Initiator zuzuführen (DE-OS 2 461 082). Dabei muß entweder von Beginn der Polymerisation an ein sehr hoher Initiatorgehalt zugesetzt werden, so daß eine sehr ungleichmäßige Reaktionsgeschwindigkeit mit ausgeprägten Gelphasen auftritt, oder der nachträglich zugesetzte Initiator führt erneut zu einer verstärkten und schwer beherrschbaren Reaktion.

Auch bei der Mikrosuspensionspolymerisation von Vinylchlorid ist bekannt, in einer zweiten Stufe in einen PVC-MS-Latex weiteres Monomeres einzubringen, das die mehrfache Menge des vorgelegten Polymeren darstellt und damit eine Teilchenneubildung mit den sich ergebenden qualitativen Nachteilen bedeutet (DE-OS 1 745 220). Diese Nachteile werden auch durch eine Initiierung der zweiten Stufe - Initiator aus der ersten Stufe und Aktivierung mittels Komplexen - nicht behoben (DE-OS 2 427 385).

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Herstellung von Homo- oder Copolymeren des Vinylchlorids nach dem Prinzip der Suspensions- oder Mikrosuspensionspolymerisation mit erhöhten Schüttgewichten bzw. verringerter Weichmacherabsorption.

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- oder Copolymeren des Vinylchlorids nach dem Prinzip der Suspensions- oder Mikrosuspensionspolymerisation mit erweitertem Anwendungsgebiet unter Verwendung bekannter Dispergatoren in Mengen von 0,02 bis 0,15 %, ionischen und/oder nichtionischen Emulgatoren in Mengen von 0,2 bis 3 % und monomerlöslichen Initiatoren in Mengen von 0,01 bis 0,3 % jeweils bez. a. Monomeres zu entwickeln, bei dem auf die vorhandenen PVC-Teilchen weitere Monomere bei gleichmäßiger Reaktion aufpolymerisiert werden.

- Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, indem einer Polymerdispersion nach > 50 % des Monomerenumsatzes weiteres Monomeres oder eine Monomerenmischung in Mengen von 5 - 30 % der ursprünglichen Monomerkonzentration zudosiert wird und die Reaktionsgeschwindigkeit durch

Dosierung von monomerlöslichen Redoxsystemen gesteuert wird.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

In einen Rührreaktor werden 170 Tl. Wasser, 0,06 Teile einer Hydroxypropylmethylcellulose und jeweils 0,05 Teile von Dilauroylperoxid und Dicetylperoxidicarbonat gegeben. Nach mehrmaligem Spülen mit Stickstoff werden 100 Teile Vinylchlorid zugesetzt und die Mischung bei 52 °C und 200 Upm bis zum Druckabfall auspolymerisiert. Nach dem Entspannen wird die Dispersion dekantiert und das Pulver getrocknet, das durch die Kennwerte K-Wert 69,5, Schüttdichte 508 g/l und eine Weichmacheraufnahme nach Zentrifugenmethode von 28,3 % gekennzeichnet ist.

Beispiel 2

Der Reaktor wird analog Beispiel 1 beschickt und bis zum beginnenden Druckabfall auspolymerisiert. Zu diesem Zeitpunkt werden 0,04 Mol Kupfersulfat pro Mol Initiator, anschließend 20 Teile Vinylchlorid zugesetzt und mit der Dosierung einer wäßrigen 0,1 %igen Monoacetylhydrazinlösung in solchen Mengen begonnen, daß bei maximaler Kühlung eine isotherme Fahrweise möglich ist. Die Zugabe kann intermittierend oder kontinuierlich erfolgen und wird bei erkennbarem Abbruch der Reaktion abgestellt. Das analog Beispiel 1 aufgearbeitete Produkt hat die Kennwerte K-Wert 70,8, Schüttdichte 551 g/l und Weichmacheraufnahme 17,5 %.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

In einen Rührreaktor werden 150 Teile Wasser, 1 Teil Alkylsulfonat und 0,2 Teile Dilauroylperoxid vorgelegt, der Kessel mehrmals mit Stickstoff gespült, 100 Teile Vinylchlorid zugesetzt und das Gemisch unter Rühren 2 Stunden im Kreislauf über eine Kreiselpumpe mit einer Förderhöhe von 70 m Wassersäule homogenisiert. Anschließend wird bei 52 °C und 10 Upm bis zum Druckabfall polymerisiert. Die Dispersion ergibt über Zerstäubungstrocknung aufgearbeitet ein Pulver mit den Kenndaten K-Wert 70,1, Viskosität einer Paste im Verhältnis PVC : DOP = 60 : 40 bei einem Schergefälle von $D = 48,6 \text{ s}^{-1}$ im Rheotest II von 2940 mPas, einer Viskositätssteigerung der Paste bei Lagerung nach 6 Wochen um 52 %.

Beispiel 4

Der Reaktor wird analog Beispiel 3 beschickt und bis zum erkennbaren Ende der Gelphase polymerisiert. Zu diesem Zeitpunkt erfolgt analog Beispiel 2 die Dosierung in einem einmaligen Schritt von Kupfersulfat und Vinylchlorid sowie intermittierend oder kontinuierlich von Monoacetylhydrazinlösung bis zum Ende der Reaktion. Das über Zerstäubungstrocknung aufgearbeitete Produkt hat die Kennwerte K-Wert 70,3, Pastenviskosität 2120 mPas und Lagerstabilität nach 6 Wochen 41 %.

Beispiel 5

Der Reaktor wird gemäß Beispiel 3 beschickt, wobei die Monomeren aus 90 Teilen Vinylchlorid und 10 Teilen Vinylacetat bestehen. Die Handhabung von Polymerisation und Aufarbeitung erfolgt analog Beispiel 4.

Die Kennwerte des Produktes sind K-Wert 69,9 , Pastenviskosität 3580 mPas, Lagerstabilität nach 6 Wochen 82 %, Verbesserung der Gelierfähigkeit gegenüber Beispiel 3 und 4 um 50 %.

Beispiel 6

Der Reaktor wird gemäß Beispiel 1 beschickt, bis zum beginnenden Druckabfall auspolymerisiert, der weitere Ablauf erfolgt gemäß Beispiel 2, wobei die 20 Monomerenanteile aus 15 Teilen Vinylchlorid und 5 Teilen Vinylacetat bestehen. Das nach Reaktionsende aufgearbeitete Produkt besitzt die Kennwerte K-Wert 69,5 , Schüttdichte 553 g/l, Weichmacheraufnahme 20,8 %, Verbesserung der Schlagzähigkeit um 42 %.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von Homo- oder Copolymerisaten des Vinylchlorids nach dem Prinzip der Suspensions- oder Mikrosuspensionspolymerisation mit erweitertem Anwendungsgebiet unter Verwendung bekannter Dispersatoren in Mengen von 0,02 bis 0,15 %, ionischen und/oder nicht-ionischen Emulgatoren in Mengen von 0,2 bis 3 % und monomerlöslichen Initiatoren in Mengen von 0,01 bis 0,3 % jeweils bez. a. Monomeres gekennzeichnet dadurch, daß einer Polymerdispersion nach > 50 % des Monomerenumsatzes weiteres Monomeres oder eine Monomerenmischung in Mengen von 5 - 30 % der ursprünglichen Monomerkonzentration zudosiert wird und die Reaktionsgeschwindigkeit durch Dosierung von monomerlöslichen Redoxsystemen gesteuert wird.