



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 246 768 A1

4(51) C 08 F 114/06
C 08 F 2/16
C 08 K 3/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F / 288 151 2

(22) 21.03.86

(44) 17.06.87

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

(72) Wulff, Dirk, Dr. Dipl.-Chem.; Thiele, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Wintzer, Ruth, Dipl.-Chem.; Gerecke, Jochen, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von hochporösem Polyvinylchlorid für die Hartschaumverarbeitung

(57) Hochporöses PVC mit Schüttdichten (SD) $< 0,4 \text{ g/cm}^3$ (gemäß TGL 14 074), mittleren Teilchendurchmessern ($\bar{d}$) zwischen 0,25 und 1,0 mm und gutem Aufschmelzverhalten wird durch radikalische Polymerisation von Vinylchlorid (VC) in wäßriger monomergesättigter, ein wasserlösliches Peroxidisulfat in einer Menge zwischen 10^{-3} und 10^{-1} mol/l sowie ein Metall(III)-Salz in einer Menge zwischen 10^{-5} und $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ enthaltender Lösung hergestellt, indem in der emulgator- und suspensionsstabilisatorfreien Phase im Temperaturbereich zwischen 320 K und 350 K der VC-Dampfdruck p unterhalb des entsprechenden Monomersättigungsdampfdruckes p_s gehalten wird und das verbrauchte Monomere bis Erreichung eines PVC-Feststoffgehaltes im Bereich zwischen 5 und 30 Ma.-% kontinuierlich nachdosiert wird. Als Metall(III)-Salze sind besonders die Chloride, Sulfate und Nitrate des Aluminiums, Cers und Lanthans geeignet. Über die Initiator- und Fremdionenkonzentration sind die Werte für SD und $\bar{d}$ gezielt einstellbar. Die erhaltenen VC-Homopolymerisate weisen keine perizellularen Membranen auf und sind auf Grund ihres Eigenschaftsniveaus – nach entsprechender Zugabe bekannter Treibmittel sowie weiterer üblicher Verarbeitungshilfsstoffe – besonders für die Hartschaumverarbeitung geeignet.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von hochporösem Polyvinylchlorid für die Hartschaumverarbeitung auf der Basis der radikalischen Polymerisation von Vinylchlorid in wäßriger monomergesättigter, einen wasserlöslichen Initiator, wie Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat, in einer Menge zwischen 10^{-3} und 10^{-1} mol/l, enthaltender Phase unter Ausschluß von Emulgatoren und Suspensionsstabilisatoren bei Monomerdrücken p unterhalb des jeweiligen Monomersättigungsdampfdruckes p_s , entsprechend p/p_s zwischen 0,5 und 0,95 im Temperaturbereich zwischen 320 K und 350 K, **gekennzeichnet dadurch**, daß dem Polymerisationsansatz ein Metall(III)-Salz, wie die entsprechenden Chloride, Sulfate und Nitrate des Aluminiums, Cers und Lanthans, in einer Konzentration von 10^{-5} bis $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l hinzugegeben und bis zu einem PVC-Feststoffgehalt von 5 bis 30%, bezogen auf die Gesamt(Wasser plus Polymeres)-Masse, polymerisiert wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochporösem Polyvinylchlorid (PVC) für die Hartschaumverarbeitung auf der Basis der radikalischen Polymerisation von Vinylchlorid (VC) in wäßriger monomergesättigter, einen wasserlöslichen Initiator wie Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat, in einer Menge zwischen 10^{-3} und 10^{-1} mol/l enthaltender Phase unter Ausschluß von Emulgatoren und Suspensionsstabilisatoren bei Monomerdrücken p unterhalb des jeweiligen Monomersättigungsdampfdruckes p_s , entsprechend p/p_s zwischen 0,5 und 0,95 im Temperaturbereich zwischen 320 K und 350 K.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, VC sowie VC-Comonomer-Gemische unter Aufrechterhaltung von $p/p < 1$ und Verwendung von Suspensionsstabilisatoren und/oder Emulgatoren sowie monomer- oder wasserlöslichen Initiatoren bzw. Redoxsystemen im üblichen Temperaturbereich zwischen 320 K und 350 K in wäßriger Phase zu polymerisieren (GBA 916280, GBA 967895, GBA 1413135, GBA 1413173, GBA 1215775).

Als eine spezifische Variante, insbesondere in bezug auf eine Reihe wichtiger verarbeitungs- und anwendungstechnischer Polymerkennwerte (hohe Porosität und leichte Aufschließbarkeit), ist die VC-Polymerisation unterhalb p_s in wäßriger monomergesättigter Lösung eines wasserlöslichen Peroxidisulfates bzw. Redoxsystems, ohne PVC- oder anderer Polymervorlage sowie in Abwesenheit von Suspensionsstabilisatoren und Emulgatoren (im weiteren als Tenside bezeichnet) bzw. in Gegenwart stark eingeschränkter Tensidkonzentrationen, die keine Stabilisierung der Monomertröpfchen gewährleisten, entwickelt worden (DD 142805, DD 150210, DD 150207, DD 154101, DD 216470 A 1, DD 211454).

Die auf diese Weise erhaltenen VC-Homo- und Copolymere zeichnen sich durch eine hohe Reinheit auf Grund des Ausschlusses von Tensiden und anderen Verunreinigungen, Porosität, ausreichende bis hohe Fließfestigkeit und Thermostabilisierbarkeit innerhalb eines breiten Fikentscher K-Wert-Bereiches aus.

Auf Grund von Schüttdichten im allgemeinen $\geq 0,4 \text{ g/cm}^3$ (nach TGL 14074), den für PVC üblichen mittleren Teilchendurchmessern $\leq 0,2 \text{ mm}$ (nach TGL 20645, Naßsiebung) sind diese Produkte für die Hartschaumverarbeitung ohne aufwendige rezepturielle und technologische Maßnahmen (Einarbeitung des Treibmittels) nicht einsetzbar.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ohne erhöhten technologischen und rezepturiellen Aufwand hochporöses PVC mit Schüttdichten $< 0,4 \text{ g/cm}^3$ (gemäß TGL 14074) und mittleren Teilchendurchmessern im Bereich zwischen 0,25 und 1,0 mm (gemäß TGL 20645) für die Hartschaumverarbeitung herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung**Die technische Aufgabe**

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von hochporösem PVC für die Hartschaumverarbeitung auf der Basis der radikalischen VC-Polymerisation in wäßriger tensidfreier monomergesättigter sowie einen wasserlöslichen Initiator, wie Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat, enthaltender Phase unter Aufrechterhaltung eines relativen Druckes p/p_s zwischen 0,5 und 0,95 im Temperaturbereich zwischen 320 K und 350 K zu entwickeln.

Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß dem Polymerisationsansatz ein Metall(III)-Salz, wie die entsprechenden Chloride, Sulfate und Nitrate des Aluminiums, Cers und Lanthans, in einer Konzentration von 10^{-5} bis $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l hinzugegeben und bis zu einem PVC-Feststoffgehalt von 5 bis 30%, bezogen auf die Gesamt(Wasser plus Polymeres)-Masse, polymerisiert wird.

Der Peroxidisulfat-Initiatorkonzentrationen liegen im allgemeinen zwischen 10^{-3} mol/l und 10^{-1} mol/l.

Als Metall(III)-Salze kommen besonders $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, $\text{LaCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Kristallisationsprodukte aus Wasser) zum Einsatz, wobei sich die genannten Salzkonzentrationen auf die reinen wasserfreien Metall(III)-Sulfate, -Chloride oder -Nitrate beziehen.

Über die Initiator- und Metall(III)-Salzkonzentration (Gesamtionenstärke) werden in Abhängigkeit von VC-Umsatzgrad bzw. PVC-Feststoffgehalt die wichtigsten Polymerkennwerte, wie Schüttdichte (SD), mittlerer Polymerteilchendurchmesser (C-Wert der Naßsiebung) bzw. der Verteilungsbreite (F-Wert der Naßsiebung) und des Fikentscher-K-Wertes (K-W.), festgelegt.

Die erhaltenen PVC-Produkte, im allgemeinen mit einer bekannten Zinnverbindung in den üblichen Konzentrationen von 0,5 bis 4,0% stabilisiert, werden auf Grund ihrer großen Korndurchmesser und sehr hohen Porosität für eine optimale Verteilung eines üblichen Treibmittels und nachfolgendes Aufschäumen für die Herstellung von PVC-Hartschaum eingesetzt.

Ausführungsbeispiel

In einem mit einem Ankerrührer (im allgemeinen konstante Drehzahl von 400 U/min) sowie Druck- und Temperaturmeßeinrichtungen ausgerüsteten Autoklaven werden 800 Masseteile (MT) Wasser zusammen mit der in Tabelle 1 angegebenen Aluminiumsulfat-Menge vorgelegt. Nach der mit Stickstoff erfolgten Druckprobe wird der Gasraum des Autoklaven mit VC gespült und anschließend auf eine Polymerisationstemperatur (T_{pm}) von 333K aufgeheizt sowie ein VC-Druck p von 0,9MPa (entspricht $p/p_s = 0,88$) eingestellt.

Danach wird der in Wasser gelöste Initiator ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in Mengen gemäß Tabelle 1) über eine Meßbürette in den Reaktor eingedrückt.

Das durch die Polymerisation verbrauchte VC wird unter Konstanthaltung von T_{pm} und p kontinuierlich nachgeliefert. Bei Erreichung des gewünschten Feststoffgehaltes (FG) wird die VC-Nachfuhr unterbrochen, der Reaktor entspannt und das erhaltene Produkt mittels PVC-S-Aufarbeitungstechnologie isoliert. Der Umsatzgrad lag stets zwischen 80 und 100%.

In Tabelle 1 sind die Polymerisationsbedingungen, einschließlich Rezeptur, sowie die PVC-Kennwerte (SD, K-W., Thermostabilität TS und die Naßsiebung) aufgeführt.

Die erreichten Polymerisationsgeschwindigkeiten v_{Br} (Polymerauswaage pro Zeiteinheit) sind mit denen bekannter Emulsions- und Suspensionspolymerisationsverfahren vergleichbar. Die Polymerisationstemperatur (T_{pm}) hat $(333 \pm 5)\text{K}$ und der relative Druck p/p_s ($0,85 \pm 0,5$) in den Beispielen betragen, wobei die Größe der Schwankungsbreite sich aus der mehr oder weniger genauen kontinuierlichen Nachdosierung des verbrauchten Monomeren ergibt. Die TS-Bestimmung erfolgt bei 453K nach dem Stabilitätsverfahren an einer Gießfolie, hergestellt aus 5g PVC, welches zusammen mit 1 Tropfen eines modifizierten Dibutylzinnmaleinats in 20ml Cyclohexanon bei Raumtemperatur aufgelöst, als klare Lösung auf einer Glasunterlage ausgegossen und nach Trocknung im Vakuumschrank bei Raumtemperatur als Folie abgezogen worden ist.

Tabelle 1

Nr.	Polymerisationsbedingungen					PVC-Kennwerte					
	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (mol/l)	Me(III)-Salz (mol/l)	Phasenverh. VC ges./Wasser (Ma.-Anteile)	v_{Br} (MT/min)	FG (%)	SD (g/cm ³)	K-W.	TS (min)	Naßsiebung > 0,5 mm (%)	C-W. (mm)	F-W.
		$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$									
1	0,001	0,00005	1/5,6	0,3	13,3	0,14	60	30	18	0,32	3,3
2	0,005	0,00005	1/4,2	0,6	16,4	0,23	53,5	20	37	0,29	4,0
3	0,01	0,00005	1/2,8	0,75	14,6	0,37	46,2	15	45	0,40	7,0
4	0,02	0,00005	1/4,2	0,7	18,5	0,26	42	15	31	0,28	4,7
5	0,001	0,0001	1/8,9	0,2	8,0	0,08	62	30	50	0,38	4,0
6	0,005	0,0001	1/5,8	0,7	13,9	0,20	52	20	44	0,36	4,4
7	0,005	0,0001	1/4,3	0,6	18,0	0,25	49	15	19	0,29	2,8
8	0,01	0,0001	1/2,9	0,8	25,3	0,39	47	25	37	0,26	5,6
9	0,005	0,0005	1/5,8	0,43	13,5	0,15	57	30	50	0,49	4,0
10	0,01	0,0005	1/5,4	0,40	12,6	0,16	56	25	70	1,23	8,5
11	0,02	0,0005	1/4,0	0,55	19,3	0,34	46	25	72	0,82	8,0
12	0,03	0,0005	1/3,4	0,66	22,4	0,38	42	15	58	0,55	6,8
13	0,04	0,0005	1/3,4	0,55	23,6	0,40	40	15	59	0,77	4,6
14	0,03	0,001	1/3,3	0,69	22,6	0,27	52	25	45	0,44	5,1
15	0,04	0,001	1/3,2	0,61	20,1	0,36	44	20	56	0,61	6,5

Fortsetzung Tabelle 1

Nr.	Polymerisationsbedingungen						PVC-Kennwerte				
	K ₂ S ₂ O ₈ (mol/l)	Me(III)-Salz (mol/l)	Phasenverh. VC ges./Wasser (Ma.-Anteile)	v _{Br} (MT/min)	FG (%)	SD (g/cm ³)	K-W.	TS (min)	Naßsiebung > 0,5 mm (%)	C-W. (mm)	F-W.
16	0,05	0,001	1/3,2	0,72	23,2	0,33	44	20	34	0,31	4,3
17	0,01	0,0015	1/5,7	0,38	13,6	0,15	48	25	83		
18	0,02	0,0015	1/5,9	0,38	11,8	0,19	44	15	28	0,81	8,2
19	0,03	0,0015	1/5,9	0,32	13,1	0,18	44	25	68	0,77	6,3
20	0,04	0,0015	1/3,4	0,67	23,0	0,29	42	15	42	0,42	4,5
21	0,05	0,0015	1/5,8	0,62	19,4	0,30	40	15	44	0,55	7,0
		<u>Ce(NO₃)₂</u>									
22	0,001	0,00005	1/9,0	0,25	10,2	0,12	62,6	30	44	0,36	3,8
23	0,001	0,0005	1/5,6	0,31	12,5	0,22	57,0	25	39	0,39	3,5
24	0,005	0,0001	1/3,8	0,35	15,8	0,23	56,2	25	60	0,30	5,1
25	0,005	0,0005	1/3,5	0,40	14,3	0,28	51,8	20	38	0,44	5,3
26	0,01	0,0005	1/3,8	0,48	15,5	0,31	50,5	20	41	0,41	4,4
27	0,01	0,001	1/5,5	0,65	16,8	0,33	48,0	15	29	0,38	6,1
28	0,02	0,001	1/7,2	0,45	12,3	0,25	46,2	20	35	0,50	6,3
29	0,03	0,0005	1/5,8	0,56	20,2	0,38	42,0	15	48	0,61	3,8
30	0,04	0,0015	1/3,4	0,75	16,1	0,31	40,3	20	50	0,38	4,1
		<u>LaCl₃</u>									
31	0,001	0,0001	1/5,6	0,45	13,5	0,25	58,1	25	38	0,50	4,4
32	0,005	0,0005	1/5,8	0,45	15,6	0,26	54,1	30	48	0,38	4,1
33	0,01	0,0001	1/3,3	0,62	21,8	0,35	49,1	15	51	0,67	5,8
34	0,02	0,0010	1/3,4	0,58	20,2	0,31	46,0	20	33	0,35	3,8
35	0,04	0,0015	1/5,8	0,55	15,3	0,28	42,1	25	44	0,51	6,5