



Wirtschaftspatent

Teilweise bestaetigt gemaeß § 6 Absatz 1 des
Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

ISSN 0433-6461

(11)

134 232

Int.Cl.³

3(51) C 08 F259/04

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 F/ 2019 88

(22) 10.11.77

(45) 27.07.83

(44) 14.02.79

(71) VEB CHEMISCHE WERKE BUNA, SCHKOPAU;DD;

(72) GEISSLER, KLAUS-PETER,DIPL.-CHEM.;HUEBNER, HERWIG,DIPL.-ING.;WEIWAD, DIETER,DIPL.-CHEM.;

SCHNEIDER, WOLFGANG,DIPL.-CHEM.;DD;

HAEUSSLER, LUTZ,DIPL.-CHEM.;WINTZER, RUTH,DIPL.-CHEM.;GERECKE, JOCHEN,DR. DIPL.-CHEM.;DD;

(73) siehe (72)

(74) GERHARD HENKE, KOMBINAT VEB CHEMISCHE WERKE BUNA, 4212 SCHKOPAU

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SCHLAGFESTEN VINYLCHLORIDPOLYMEREN

201988

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von schlagfesten Vinylchloridpolymeren

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von schlagfesten Vinylchloridpolymeren durch Pfropfung von Vinylchlorid (VC) auf Ethylen-Vinylacetat-Copolymere (EVA) mit Vinylacetatgehalten zwischen 4 und 25 Masse-% unter Aufrechterhaltung eines Monomerdampfdruckes p unterhalb des jeweiligen Monomersättigungsdampfdruckes p_s sowie Abmischungen der erhaltenen VC/EVA-Pfropfpolymerisate mit Polyvinylchlorid (PVC).

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, VC bzw. überwiegend VC enthaltende Monomergemische auf eine EVA-Pfropfgrundlage (auch als Stamm-

21 FEB 1983*070595

201988

oder Rückgratpolymeres bezeichnet) bis zu einem Monomergehalt zu pfropfen, die den direkten Einsatz der erhaltenen schlagfesten VC-Polymerisate - mit einem EVA-Geamtgehalt zwischen 4 und 5 Masse-% gestatten (DE-AS 1 495 964). Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, VC/EVA-Pfropfpolymeren mit höheren EVA-Anteilen (bis zu ca. 50 Masse-% herzustellen, die sowohl als Schlagzähmodifikatoren (sogenannte Kozenrate) in PVC eingemischt (DE-OS 1 544 873) als auch für spezielle Einsatzgebiete (z.B. Verwendung als Haftkleber) direkt verarbeitet werden können (DE-OS 2 332 758)

Wie unterschiedliche EVA-Gehalte im Pfropfpolymeren spielt der Vinylacetat (VAC)-Anteil im EVA eine wichtige Rolle für die Schlagzähwirkung der Pfropfpolymeren, wobei im allgemeinen das ausgewählte Polymerisationsverfahren ein bestimmtes EVA mit definiertem VAC-Gehalt erfordert.

Neben den üblichen Polymerisationsverfahren in Suspension, Emulsion und Masse ist auch die Polymerisation aus der Gasphase, d.h. die Polymerisation bei VC-Drucken (p) unterhalb des VC-Sättigungsdampfdruckes (p_g), auf EVA-Pfropfsubstraten mit VAC-Gehalten ≤ 15 Masse-% (DE-OS 2 421 900) aber auch mit VAC-Gehalten ≥ 60 Masse-% bekannt (DE-OS 2 344 553).

Als eine besondere technologische Variante hat sich die Pfropfung von VC auf EVA mit VAC-Gehalten ≤ 35 Masse-%, vorzugsweise zwischen 10 und 25 Masse-%, bei Druckbedingungen $0,35 \leq p/p_g \leq 0,95$ erwiesen, wobei die Pfropfreaktion sowohl im "trockenen" Polymerisationsmedium, d.h. Abwesenheit flüssiger Lösungs- und Dispergiermittel (DD-WP 122 686), als auch im "nassen" Medium, insbesondere in Anwesenheit von Wasser durchgeführt werden kann. (DD-WP 125 992)

Die mit einem Massezuwachs MZ von 0,25 bis 99, vorzugsweise von 1 bis 9, welcher als das Verhältnis der durch Pfropfung neugebildeten Polymermenge ($m - m_0$) zur vorgelegten Pfropfsubstratmenge (m_0) definiert ist, erhaltenen VC/EVA-Pfropfpolymerisate ergeben in Abmischung mit PVC schlagfeste PVC-Einstellungen.

Während die üblichen Suspensions-, Emulsions- und Masse-Pfropfpolymerisationstechnologien im allgemeinen EVA-Typen mit VAC-Gehalten ≥ 40 Masse-% erfordern, gelingt es auf der Grundlage der Pfropfpolymerisation unterhalb des VC-Sättigungsdampfdruckes ($p/p_g < 1$) bei entsprechender Reaktionsführung, wesentlich billigere Hochdruckpolymerisations-EVA-Typen mit VAC-Gehalten < 40 Masse-%, insbesondere ≤ 25 bzw. ≤ 15 Masse-%, einzusetzen (DD-WP 122 686, DE-OS 2 421 900). Demgegenüber führt der Einsatz von EVA mit VAC-Gehalten < 40 Masse-% in Gegenwart größerer flüssiger Monomermengen zu inhomogenen Mischungen aus Pfropf- und Homopolymerisaten, die nur eine geringe Schlagzähwirkung aufweisen.

Auf der Grundlage der Polymerisation unterhalb p_g im oberen Druckbereich entsprechend $0,35 < p/p_g < 1$ werden zwar Pfropfpolymerisate mit hohen Pfropfausbeuten erhalten, jedoch sind z. B. für hochschlagzähe PVC-Einstellungen entsprechend dem angegebenen MZ von 0,25 bis 99, vorzugsweise von 1 bis 9, bei einer Abmischung auf 4 bis 15 Masse-% EVA größere Mengen an Schlagzähkonzentrat notwendig, was sich auf die Kosten der Endprodukte negativ auswirkt.

Darüber hinaus ist es erforderlich, für die Pfropfpolymerisationen im o. a. Druckbereich - trotz der Polymerisationsbedingungen $p < p_g$ - die bekannten Druckreaktoren

201988

mit allen hierfür notwendigen Zusatz und Sicherheitsvorrichtungen zu verwenden.

Für die Herstellung von Schlagzähkonzentraten auf Basis von VC/EVA-Pfropfpolymeren mit einem EVA-Anteil von = 70 Masse-%, die einen wesentlich effektiveren Einsatz gestatten, sind die nach den bekannten Verfahren angewandten Reaktionsbedingungen ungeeignet, da auf diese Weise Polymerisate erhalten werden, die in Abmischungen mit PVC nur ungenügende schlagzähmodifizierende Eigenschaften besitzen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, durch Pfropfpolymerisation von VC auf EVA-Copolymere mit Vinylacetatgehalten < 25 Masse-% hocheffektive Schlagzähmodifikatoren herzustellen, deren Zusatz zu PVC - schon in geringen Konzentrationen von = 10 Masse-% - zu hochschlagfesten und gut verarbeitbaren Formmassen führt.

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 schlagfesten VC-Polymeren auf der Grundlage der radikalischen Pfropfung von VC auf pulverige oder körnige EVA-Copolymere mit Vinylacetagehalten zwischen 4 und 25 Masse-% und einem Schmelzindex MFI $\leq$ 20 g/10 min. (gemäß TGL 20 996, für 190°C und Auflagewicht von 2,16 Kp) unter Aufrechterhaltung eines Monomerdampfdruckes p unterhalb des jeweiligen Monomersättigungsdampfdruckes p_s in Abwesenheit flüssiger Lö-

sungs-, Dispergier- sowie Verdünnungsmittel und/oder fester Dispergiermittel zu entwickeln.

- Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, indem VC innerhalb eines Massezuwachsgebietes entsprechend $0,02 \leq MZ \leq 0,25$ pfropfpolymerisiert wird, wobei in bekannter Weise bei einem Monomerumsatz mindestens oberhalb 50 % Druckbedingungen entsprechend $0,05 \leq p/p_s \leq 0,35$ eingehalten werden.

Die Polymerisation wird mit bekannten öllöslichen Initiatoren oder Initiatorgemischen, wie Diacylperoxiden, Dialkylperoxidicarbonaten oder Diazoverbindungen durchgeführt.

Das Monomere kann in Abhängigkeit vom Druck-Temperatur-Regime und vom anzustrebenden Massezuwachs MZ, der als das Verhältnis von aufpolymerisierter VC-Masse zu vorgelegter EVA-Rückgratpolymermasse definiert ist, diskontinuierlich vorgelegt oder kontinuierlich in flüssiger und/oder gasförmiger Form dem Polymerisationsreaktor zugegeben werden. Die im allgemeinen angewandten niedrigen Polymerisationsdrücke (Atmosphärendruck bzw. geringe Überdrücke bis zu etwa 3 atü), wobei sowohl unter isobaren als auch nichtisobaren Bedingungen unter Einhaltung der Bedingung $p/p_s \leq 0,35$ mindestens ab 50 % VC-Umsatz in einem Temperaturbereich zwischen 40 und 80 °C polymerisiert wird, gestatten die Herstellung definierter VC/EVA-Pfropfpolymerer mit $MZ \leq 0,25$.

Desweiteren besteht die Möglichkeit, vor Polymerisationsbeginn und/oder im Verlaufe der Polymerisationsreaktion

201988

Polymerisationshilfsstoffe, wie ein zusätzliches Vernetzungsmittel zur gezielten Veränderung des EVA-Rückgratpolymeren bzw. des VC/EVA-Pfropfpolymeren, oder auch übliche Verarbeitungshilfsmittel, wie Stabilisatoren, Gleitmittel, Pigmente, Weichmacher und Füllstoffe, hinzuzufügen.

Die erhaltenen Pfropfpolymerisationsprodukte werden PVC entsprechend einem EVA-Anteil von 1 bis 12 Masse-% in der gesamten schlagfesten PVC-Formmasse zugemischt.

Ausführungsbeispiel

In einem mit Druck- und Temperaturmeßeinrichtung sowie einem Schaufelblattrührer ausgerüsteten Rührautoklaven werden 100 Massenteile (MT) EVA (Dichte $\rho = 0,936 \text{ g/cm}^3$, schmelzindex Si - 1,5 g/10 min, VAC-Gehalt - 15,2 Masse-%, mittlerer Korndurchmesser $\bar{d}_K = 310 \text{ }\mu\text{m}$) zusammen mit 0,2 MT Diisopropylperoxidicarbonat (DIPP) vorgelegt. Dann wird zunächst der Autoklav mit N_2 und VC sauerstoff-frei gespült und auf eine Innentemperatur (T_1) von 56 °C aufgeheizt. Anschließend wird eine solche Menge VC hinzugeführt und kontinuierlich nachdosiert, daß nach Erreichung eines Druckes (p_1) von 2,9 atm (entspricht $p/p_s \approx 0,32$) unter Aufrechterhaltung dieser Druck-Temperatur-Bedingungen über eine Dauer von 0,5 h polymerisiert wird. Danach wird die Temperatur auf 70 °C (T_2) erhöht ($p/p_s \approx 0,22$) und die Polymerisation bei fallendem Druck bis auf 2,4 atm (p_e) zu Ende geführt. Nachdem der Autoklav entspannt worden ist, wird ein VC/EVA-Pfropfpolymerisat mit einem MZ von 0,15 erhalten, welches mit einem Suspensions-PVC (K-Wert-68, $\bar{d}_K = 120 \text{ }\mu\text{m}$, Weichmacheraufnahme - 28 Masse-% Dioctylphthalat bei 23 °C) in einem Verhältnis 8 MT Pfropfpolymeres/92 MT PVC - unter Berücksichtigung eines geringfügigen Zusatzes an übli-

chen Verarbeitungshilfsmitteln - abgemischt wird.

Aus dieser Abmischung werden über die Walz-/Preßtechnologie Probekörper hergestellt, die gemäß TGL 14068 ausgeprüft werden:

Kerbschlagbiegefestigkeit (KSBF)

bei 20 °C	angebrochen
bei 0 °C	25,3 kp . cm/cm ²

Schlagbiegefestigkeit (SBF)

bei -20 °C	ohne Bruch (o. B.)
bei -40 °C	o. B.

Gemäß genannter Versuchsdurchführung werden unter Variation der spezifischen Eigenschaften des EVA-Pfropfsubstrates und der Polymerisationsbedingungen bzw. des Fahrregimes, insbesondere hinsichtlich der Zuführung und Dosierung des Initiators und des Monomeren und gegebenenfalls von Triallylcyanurat als Vernetzungsmittel in Abhängigkeit von den gewählten p-/T-Bedingungen, die in Tab. I angegebenen Versuche durchgeführt. Dabei sind eine Reihe von Versuchen (Nr. 9 - 13) angegeben, bei denen nach Erreichen der Temperatur T_1 bei $p_1=1$ atm VC kontinuierlich so zugefahren wird, daß Temperatur und Druck fortlaufend bis auf T_2 (in den angegebenen Beispielen - 70°C) und auf einen Druck p_2 steigen. Die Polymerisation wird unter Aufrechterhaltung dieser Bedingungen über einen dem gewünschten MZ (s. Tab. II) entsprechenden Zeitraum und nachfolgendem Druckabfall auf p_e zu Ende geführt.

Die jeweilige Menge an Initiator - in der Regel DIPP - ist entsprechend dem vorgesehenen p/T-Regime sowie dem anzustrebenden MZ gewählt worden. Die Beispiele Nr. 3, 14 und 15 sind unter Zusatz von 2 MT Triallylcyanurat bei

201988

gleichzeitiger Reduzierung der DIPP-Menge auf die Hälfte gefahren worden.

In Tab. II sind die ausgeprüften Kerbschlagbiegefestigkeiten - in den nicht besonders gekennzeichneten Fällen jeweils für Abmischungen aus 8 MT Ppropfpolymerisat und 92 MT PVC (K-Wert-68) - zusammengestellt. Darüber hinaus ist der jeweilige MZ der VC/EVA-Ppropfpolymeren angegeben. Die Ausprüfung hinsichtlich Schlagbiegefestigkeit bei -20 und -40 °C ergab für alle Probekörper - hergestellt aus den in Tab. II aufgeführten Abmischungen - ohne Bruch (o. B.).

Folgende EVA-Ppropfsubstrate sind verwendet worden:

EVA-Typ	[VAC] (Masse-%)	ρ (g/cm ³)	Si (g/10 min)	T_K (°C)
I	15,2	0,936	1,5	250
II	15	0,936	20	260
III	18	0,939	3	310
IV	22	0,943	1,5	350
V	7	0,927	5	170

201988

Tab. I Polymerisationsbedingungen für die Herstellung
der VC/EVA-Pfropfpolymerisate

Nr.	Substrat	Temp.-Bedingungen		Druckbedingungen		
		T ₁	T ₂	P ₁	P ₂	P _e
		(°C)		(atm)		
1	I	56	70	2,9	2,9	2,4
2	I	55	70	2,9	2,9	1,3
3	I	55	70	2,5	2,5	1,4
4	I	50	70	2,3	2,9	1,3
5	I	45	70	2,1	2,5	2,0
6	I	60		2,0		1,5
7	I	65		3,1		1,6
8	I	70		4,0		1,9
9	I	55	70	1,0	3,0	1,6
10	I	55	70	1,0	3,9	2,3
11	I	50	70	1,0	2,9	1,4
12	I	45	70	1,0	3,0	1,4
13	I	45	70	1,0	3,0	1,4
14	II	56	70	2,6	2,6	2,0
15	II	65		3,3		2,1
16	III	45	70	1,8	3,5	2,3
17	IV	60		2,5		1,8
18	V	50	70	2,5	3,3	2,0
19	V	65		3,4		2,5
20	I	45	75	4,6	1,5	1,2

201988

Tab. II Kerbschlagbiegefestigkeiten und Schlagbiege-
festigkeiten der Pfropfpolymer (8 MT) /
PVC (92 MT) - Abmischungen

Nr.	MZ	KSBF (kp . cm/cm ²)	
		20 °C	0 °C
1	0,15	angebrochen	25,3
2*	0,23	"	22,8
3	0,11	"	26,4
4	0,084	"	27,3
5**	0,050	"	25,6
6	0,08	"	27,5
7	0,13	"	26,0
8*	0,18	"	26,8
9**	0,04	"	24,4
10	0,066	"	28,6
11	0,11	"	27,1
12	0,108	"	27,3
13***	0,108	29,5	19,3
14	0,11	29,2	18,8
15*	0,23	angebrochen	19,3
16	0,12	"	31,2
17*	0,20	"	32,0
18**	0,06	27,5	16,5
19*	0,21	28,2	18,7
20	0,19	angebrochen	23,4

* 8,5 MT Pfropfpolymerisat auf 100 MT Abmischung

** 7,5 MT " " " "

*** 5,5 MT " " " "

201988

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von schlagfesten Vinylchloridpolymeren auf der Grundlage der radikalischen Pfropfung von Vinylchlorid auf pulverige oder körnige Ethylen-Vinylacetat-Copolymere (EVA) mit Vinylacetatgehalten zwischen 4 und 25 Masse-% und einem Schmelzindex MFI ≤ 20 g/10 min (gemäß TGL 20 996, für 190 °C und Auflagegewicht von 2,16 kp) unter Aufrechterhaltung eines Monomerdampfdruckes p unterhalb des jeweiligen Monomersättigungsdampfdruckes p_s in Abwesenheit flüssiger Lösungs-, Dispergier- sowie Verdünnungsmittel und/oder fester Dispergiermittel, gekennzeichnet dadurch, daß Vinylchlorid innerhalb eines Massezuwachsgebietes entsprechend $0,02 \leq MZ \leq 0,25$ pfropf-polymerisiert wird, wobei in bekannter Weise bei einem Monomerumsatz mindestens oberhalb 50 % Druckbedingungen entsprechend $0,05 \leq p/p_s \leq 0,35$ eingehalten werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die erhaltenen Pfropfpolymerisationsprodukte Polyvinylchlorid entsprechend einem EVA-Anteil von 1 bis 12 Masse-% in der gesamten schlagfesten PVC-Formmasse zugemischt werden.