



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 F / 233 113 2

(22) 08.09.81

(45) 27.02.85

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, Zörbiger Straße, DD

(72) Reinholz, Siegfried; Rulewicz, Gerhard, Dipl.-Chem.; Bendler, Gerhard, Dipl.-Ing.; Kochmann, Werner, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Schäfer, Harald; Zwarg, Wolfgang; Stützer, Alfred, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Chlorpolyäthylen-Lackstammlösungen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Chlorpolyäthylen-Lackstammlösungen. Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, durch Chlorierung in inerten Lösungsmitteln erhaltene Lösungen auf dem Wege des destillativen Austausches des Lösungsmittels der Chlorierung gegen ein höhersiedendes Lacklösemittel unter thermisch schonenden Bedingungen aufzuarbeiten. Es wird ein Verfahren vorgeschlagen, nach dem die entsäuerte Chlorierlösung in der ersten Destillationsstufe bei Temperaturen unter 85 °C auf 40 bis 50 % aufkonzentriert, in vorgelegtes Lacklösemittel abgelassen und in einer zweiten Destillationsstufe bei Temperaturen, die etwa 10 °C über dem Siedepunkt des Lacklösemittels liegen, die restliche Menge des Lösemittels der Chlorierstufe entfernt wird. Die so hergestellten Lackstammlösungen besitzen Thermostabilitäten, gemessen nach der Kongorotmethode bei 100 °C, von mehr als 10 Stunden und führen zu Anstrichfilmen von besonders hoher Lebensdauer.

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

Bitterfeld, 4. 9. 1981
2170

Verfahren zur Herstellung von
Chlorpolyäthylen-Lackstammlösungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Chlorpolyäthylen-Lackstammlösungen, aus denen Anstrichstoffe für den Korrosionsschutz hergestellt werden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Chlorpolyäthylenlackstammlösungen durch Chlorierung von Polyäthylen in inerten Lösungsmitteln und anschließende Aufarbeitung der erhaltenen Lösungen herzustellen. Dazu werden Lösungen von Polyäthylen in inerten Lösungsmitteln wie Chloroform oder Tetra-chlorkohlenstoff bei Temperaturen von 70 bis 120 °C

und Drücken bis 5 bar in Anwesenheit von bekannten Radikalbildnern wie Azodiisobuttersäurenitril, Benzoylperoxid, Lauroylperoxid oder UV-Strahlung chloriert, bis das Chlorpolyäthylen 55 bis 70 % Chlor enthält. Die erhaltenen Lösungen werden durch Kochen im Rückfluß oder Ausblasen mit Stickstoff entsäuert und entweder durch Verdüsen mittels Wasserdampf und Wiederauflösen des so erhaltenen Feststoffs in einem Lacklösemittel, üblicherweise Toluol oder Xylol oder durch Zugabe definierter Mengen Lacklösemittel zur entsäuerten Chlorierlösung und anschließende destillative Entfernung des inerten Lösungsmittels der Chlorierstufe zu Lackstammlösungen aufgearbeitet. Es ist auch bekannt, die Haftfestigkeit der aus Chlorpolyäthylen-Lackstammlösungen herstellbaren Anstrichfilme dadurch zu verbessern, daß gleichzeitig Polyäthylen mit Chlor und ungesättigten aliphatischen Karbonsäuren umgesetzt wird. In der DT-OS 1 906 320 wird die Umsetzung von Polyolefinen mit Chlor und in α , β -Stellung ungesättigten Dikarbonsäuren bei Temperaturen von 100 bis 160 °C beschrieben, wobei der Gehalt der Modifizierungskomponente mit 2 bis 10 % angegeben wird. Die DD-PS 116 242 hat die Lösungschlorierung von Polyäthylen unter Zusatz von 0,5 bis 5 % von in α , β -Stellung ungesättigten Karbonsäuren, bezogen auf das chlorierte Polyäthylen, bei 70 bis 90 °C zum Inhalt.

All diese Verfahren weisen den gemeinsamen Nachteil auf, daß nach ihnen hergestellte, mit ungesättigten Karbonsäuren modifizierte Chlorpolyäthylene bei längerem Einfluß von über 80 °C liegenden Temperaturen einem thermischen Abbau unterliegen, der zur Abspaltung von Chlorwasserstoff führt. Bei der Aufarbeitung der nach diesen Verfahren hergestellten Chlorierlösungen auf den bekannten Wegen durch Verdüsen mittels Wasserdampf oder Zugabe des Lacklösemittels und Abdestillieren des inerten Lösungsmittels

der Chlorierstufe führen die hohen thermischen Beanspruchungen zu einem starken Abfall der Thermostabilitäten, teilweise sogar zum Schwarzwerden der Endprodukte.

Zur Behebung dieses Nachteils beschreibt die DT-OS 2005482 ein technisch aufwendiges Verfahren. Danach werden Poly-~~d~~-olefine bei Temperaturen von 290 bis 425 °C einem thermischen Abbau unterzogen, abgekühlt, granuliert und in einem zweiten Verfahrensschritt bei Temperaturen von 200 °C und darüber mit ungesättigten Karbonsäuren umgesetzt. Erst danach werden die so erhaltenen Produkte gelöst und der Chlorierung unterworfen. Dieses Verfahren verlangt einen hohen technischen Aufwand und hat eine ungünstige Ökonomie.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, den technisch-ökonomischen Aufwand zur Herstellung von Chlorpolyäthylen-Lackstammlösungen zu senken, den technologischen Verfahrensablauf zu vereinfachen und die Qualität zu verbessern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, durch Chlorierung von Polyäthylen in inerten Lösungsmitteln erhaltene Lösungen auf dem Wege des destillativen Austausches des Lösungsmittels der Chlorierung gegen ein höhersiedendes Lacklösemittel unter thermisch schonenden Bedingungen aufzuarbeiten. Es ist ein Verfahren zu entwickeln, das in wenigen Verfahrensschritten zu Produkten führt, die in den Parametern Thermostabilität und Haftfestigkeit hohe Werte aufweisen und zur Herstellung von Anstrichstoffen gut geeignet sind.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die entsäuerte Chlorierlösung in einem ersten Verfahrensschritt in einer Destillationsapparatur so weit voreingeengt wird, daß das Sumpfprodukt mit einem Chlorpolyäthylengehalt von 40 bis 50 % in ein vorgelegtes Lacklösemittel abfließt. In einem zweiten Verfahrensschritt wird bei hohen Durchsätzen und kurzen Verweilzeiten im Verdampfer die restliche Menge an Tetrachlorkohlenstoff verdampft und die Lackstammlösung abgezogen. Dadurch werden ca. 80 % des Lösungsmittels aus der Chlorierstufe bei Temperaturen, die der Siedetemperatur von Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff entsprechen, abdestilliert und nur ca. 10 % bei Temperaturen, die zwischen 120 und 150 °C liegen.

Die entsäuerte Chlorierlösung wird kontinuierlich der Destillationskolonne zudosiert und läuft in einen vorgeschalteten Dünnschichtverdampfer. Diesem wird eine entsprechende Menge reduzierter Heizdampf zugeführt, so daß die vorgesehene Menge Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert wird und eine gut fließfähige Lösung dem vorgelegten Lacklösemittel zuläuft. Die Mengenverhältnisse werden so abgestimmt, daß die festgelegte Konzentration der Lackstammlösung erreicht wird. Diese Mischung wird nochmals bei der erforderlichen höheren Sumpftemperatur der Destillation unterworfen. Die ablaufende Lackstammlösung weist einen Gehalt von maximal 1 % Tetrachlorkohlenstoff auf. Das gesamte Verfahren kann erforderlichenfalls unter verringertem Druck durchgeführt werden. Die erfindungsgemäß hergestellten Chlorpolyäthylen-Lackstammlösungen besitzen Thermostabilitäten von mindestens 600 Minuten, gemessen nach der Kongorotmethode bei 100 °C. Sie ergeben Lackfilme mit Gitterschnittkennwerten von 1 und sind gut geeignet zur Herstellung von Anstrichstoffen für den Korrosionsschutz.

Ein weiterer Vorteil ist die wesentliche Verringerung des technologischen Aufwandes zur Herstellung qualitativ hochwertiger Chlorpolyäthylen-Lackstammlösungen. Das Verfahren umfaßt die Stufen Chlorierung, Entsäuerung und Umdestillation und vermeidet den Aufwand für die Feststoffisolierung und das Wiederauflösen dieses Feststoffes. Dadurch wird der technisch-ökonomische Aufwand erheblich verringert.

Ein überraschender Effekt bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Erreichung vergleichbarer hoher Haftfestigkeiten bei Maleinsäureeinsätzen von nur 0,05 bis 0,5 %, bezogen auf chloriertes Polyäthylen, gegenüber von 0,5 bis 10 % bei den bekannten Verfahren.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist für die Herstellung aller Stammlösungen auf Basis Chlorpolyäthylen anwendbar; wobei diese Chlorpolyäthylene 55 bis 70 % Chlor enthalten und mit ungesättigten Karbonsäuren modifiziert oder unmodifiziert sein können.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachfolgend an einigen Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

40 kg einer Mischung aus 40 % Hochdruckpolyäthylen mit einem mittleren Molekulargewicht von 25 000 und 60 % Hochdruckpolyäthylenwachs mit einem mittleren Molekulargewicht von 3 700 werden in Tetrachlorkohlenstoff gelöst

und unter kontinuierlicher Zugabe einer 1 %igen Lösung von Azodiisobuttersäurenitril in Tetrachlorkohlenstoff bei Temperaturen von 80 bis 90 °C und Drücken im Gasraum des Autoklaven von 2 bis 3 bar bis zu einem Chlorgehalt von 62,5 % chloriert. Nach Beendigung der Chlorierung wird die Lösung 2 Stunden am Rückfluß gekocht und durch Zugabe von 1,6 kg epoxidierten Sojabohnenöl die restlichen Spuren an Chlorwasserstoff gebunden. Nach Zugabe von 135 kg Xylol ist die Ausgangslösung für den Prozeß der Umdestillation fertiggestellt. Die Umdestillation erfolgt in einer aus Dünnschichtverdampfer, Destillationskolonne, Kondensator und Rücklaufteiler bestehenden Anlage. Gemäß dem Stand der Technik wird die Ausgangslösung der Destillationskolonne zudosiert und bei Temperaturen im Dünnschichtverdampfer von 150 °C der Tetrachlorkohlenstoff abgetrieben. Der Restgehalt an Tetrachlorkohlenstoff im ablaufenden Sumpfprodukt (1) betrug 0,6 %.

Im Vergleich dazu wird die entsäuerte Chlorierlösung der Destillationskolonne zudosiert und bei Temperaturen im Dünnschichtverdampfer von 92 °C soviel Tetrachlorkohlenstoff abgetrieben, daß der Feststoffgehalt der ablaufenden Lösung 47 % beträgt. Diese wird in eine mit 135 kg Xylol gefüllte Vorlage geleitet, gemischt und im 2. Durchlauf bei Temperaturen im Dünnschichtverdampfer von 147 °C die Restmenge Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert. Der Restgehalt an Tetrachlorkohlenstoff im ablaufenden Sumpfprodukt (2) beträgt 0,5 %.

Folgende Werte werden an den Lackstammlösungen bzw. den daraus hergestellten Anstrichfilmen gemessen:

Tabelle 1

	Thermo- stabili- tät nach Kongorot- methode	Gitter- schnitt	Erichsen- Tiefung	Schlag- Tiefung	Pendel- härte nach König
	min		mm	cm	sec.
Produkt 1	190	4	8,5	60	50
Produkt 2	1470	3	8,5	60	50

Beispiel 2

40 kg einer Mischung aus 40 % Hochdruckpolyäthylen mit einem mittleren Molekulargewicht von 25 000 und 60 % Hochdruckpolyäthylenwachs mit einem mittleren Molekulargewicht von 3 700 und 0,3 kg Maleinsäureanhydrid werden in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter kontinuierlicher Zugabe einer 1 %igen Lösung von Azodiisobuttersäurenitril in Tetrachlorkohlenstoff bei Temperaturen von 80 bis 90 °C und Drücken im Gasraum des Autoklaven von 2 bis 3 bar bis zu einem Chlorgehalt von 62,2 % chloriert. Nach Beendigung der Chlorierung wird die Lösung 2 Stunden am Rückfluß gekocht und durch Zugabe von 1,6 kg epoxidierten Sojabohnenöl restliche Spuren an Chlorwasserstoff gebunden. Nach Zugabe von 135 kg Xylol ist die Ausgangslösung für den Prozeß der Umdestillation fertiggestellt. Die Umdestillation erfolgt in einer aus Dünnschichtverdampfer, Destillationskolonne, Kondensator und Rücklaufteiler bestehenden Anlage. Gemäß dem Stand der Technik wird die Ausgangslösung der Destillationskolonne zudosiert und bei Temperaturen im Dünnschichtverdampfer

von 150 °C der Tetrachlorkohlenstoff abgetrieben. Der Restgehalt an Tetrachlorkohlenstoff im ablaufenden Sumpfprodukt (1) beträgt 0,5 %.

Im Vergleich dazu wird die entsäuerte Chlorierlösung der Destillationskolonne zudosiert und bei Temperaturen im Dünnschichtverdampfer von 82 °C soviel Tetrachlorkohlenstoff abgetrieben, daß der Feststoffgehalt der ablaufenden Lösung 45 % beträgt. Diese wird in eine mit 135 kg Xylol gefüllte Vorlage geleitet, gemischt und im 2. Durchlauf bei Temperaturen im Dünnschichtverdampfer von 147 °C die Restmenge Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert. Der Restgehalt an Tetrachlorkohlenstoff im ablaufenden Sumpfprodukt (2) beträgt 0,5 %.

Folgende Werte werden an den Lackstammlösungen bzw. den daraus hergestellten Anstrichfilmen gemessen:

Tabelle 2

	Thermo- stabil- ität nach Kongorot- methode	Gitter- schnitt	Erichsen- Tiefung	Schlag- Tiefung	Pendel- härte nach König
	min		mm	cm	sec.
Produkt 1	12	2	8,7	90	46
Produkt 2	810	1	8,8	100	46

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Chlorpolyäthylen-Lackstammlösungen durch Chlorieren von Polyäthylen in Lösung von Chlorkohlenwasserstoffen und in Gegenwart von in α , β -Stellung ungesättigten aliphatischen Karbonsäuren und anschließende Umdestillation mit einem Lacklösemittel, gekennzeichnet dadurch, daß die Chlorierlösung bis zu einer Konzentration von 40 bis 50 % voreingeengt, in vorgelegtes Lacklösemittel abgelassen und anschließend der restliche Chlorkohlenwasserstoff abdestilliert wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Verfahren bei Drücken von 0,01 bis 1,5 bar durchgeführt wird.

3. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß Polyäthylen mit einem Zusatz von 0,05 bis 0,5 %, vorzugsweise 0,2 bis 0,3 %, von in α , β -Stellung ungesättigten aliphatischen Karbonsäuren, bezogen auf chloriertes Polyäthylen, chloriert wird.
4. Verfahren nach den Punkten 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß als α , β - ungesättigte aliphatische Karbonsäuren, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäureester, Acrylsäure, Acrylsäureester oder Mischungen dieser Komponenten verwendet werden.