



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **237 757 A3**4(51) C 08 F 118/08
C 09 J 3/14

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 08 F / 254 295 4	(22)	29.08.83	(45)	30.07.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD
(72)	Thomas, Klaus-Peter, Dr.-Ing.; Kraneis, Hans-Udo, Dipl.-Ing.; Walter, Ulf-Jürgen, Dipl.-Chem.; Hecht, Sabine, DD

(54)	Verfahren zur Herstellung wäßriger Polyvinylacetatdispersionen mit verbesserter Klebfestigkeit
------	--

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wäßriger Polyvinylacetatdispersionen nach dem Monomerzulaufverfahren, wobei die Klebfestigkeit erheblich vergrößert und der Verbrauch an Dispergator reduziert wird. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die im Reaktor vorgelegte Ansatzlösung vor Beginn der Polymerisation bei einer Temperatur von 30–85°C unter Rühren mit einem (inerten) gasförmigen Medium mit einer Intensität von $0,005\text{--}0,05\text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{s}$ über einen Zeitraum von 15–40 min begast wird. Die Anwendung des Verfahrens führt zu einer Erhöhung der Gebrauchswerteigenschaften der hergestellten Dispersion und einer Verbesserung der Materialökonomie des Verfahrens.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Polyvinylacetatdispersionen mit verbesserter Klebfestigkeit nach dem Monomerzulaufverfahren, **gekennzeichnet dadurch**, daß das im Reaktor vorgelegte Ansatzgemisch, bestehend aus in entsalztem Wasser gelöstem Schutzkolloid unter Rühren mit einem gasförmigen, unter Reaktionsbedingungen nicht kondensierbarem, gegenüber der Reaktionsmasse sich inert verhaltendem Medium oder gasförmigem unter Reaktionsbedingungen kondensierbarem Medium, das Bestandteil der Rezeptur ist, mit einer Intensität von $0,005$ bis $0,05 \text{ m}^3/\text{s}$ über einen Zeitraum von 15 bis 40 min bei einer Temperatur von 30 bis 85°C begast wird und anschließend das zulaufende Monomere in bekannter Weise polymerisiert wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Begasung vorzugsweise zwischen 45 bis 75°C erfolgt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als gasförmiges Medium vorzugsweise eine Komponente der Ansatzmischung benutzt wird.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das gasförmige Medium mittels einer geeigneten Begasungseinrichtung unterhalb der untersten Rührerebene eingeleitet wird.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der spezifische Leistungseintrag durch Begasung wesentlich größer als der spezifische Leistungseintrag der mechanischen Rührvorrichtung ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umwandlung von monomerem Vinylacetat zu einer wäßrigen Polyvinylacetatdispersion, insbesondere betrifft die Erfindung ein halbkontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Polyvinylacetatdispersionen mit verbesserter Klebfestigkeit.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Vinylacetat in wäßriger Dispersion unter Anwendung von Schutzkolloiden und/oder Emulgatoren, sowie von radikalisch zerfallenden Initiatoren in wäßrige Polymerdispersionen zu überführen.

Die Dispersionen werden in großem Umfang als Kleber bei der Holzverarbeitung und in der Papierindustrie eingesetzt, wobei hohe Ansprüche an die mechanischen und optischen Eigenschaften der getrockneten Filme gestellt werden. Die Charakterisierung der Gebrauchswerteigenschaften derartiger Dispersionen erfolgt allgemein durch die Angabe der Bindefestigkeit, Haftfestigkeit und Viskosität.

Ein sehr verbreitetes Verfahren zur Herstellung von Polyvinylacetatdispersionen, bei dem eine im wesentlichen aus im entsalzten Wasser gelösten Schutzkolloid, vorzugsweise Polyvinylalkohol und geringe Mengen an Puffersubstanzen und Initiator bestehende Ansatzlösung im Polymerisationskessel vorgelegt, unter Rühren aufgeheizt und anschließend kontinuierlich in diese Ansatzlösung in einem Zeitraum von 1 bis 8 Stunden und bei einer Temperatur von 65 bis 95°C Monomeres zugeführt wird. Die durch die Polymerisation entstehende Wärme wird durch Mantel- bzw. Rückflußkühlung abgeführt.

Für den Einsatz als Klebstoffdispersion kommt der Bindefestigkeit eine besonders hohe Bedeutung zu. Es hat deshalb in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt, durch Optimierung der Rezepturen und des Verfahrens diesen Qualitätsparameter zu verbessern, ohne dabei andere Qualitätsparameter negativ zu beeinflussen.

Ein wesentlicher Nachteil des herkömmlichen Monomerzulaufverfahrens besteht in der unbefriedigenden Reproduzierbarkeit bezüglich der Qualitätsparameter der hergestellten Produktchargen. Insbesondere betrifft das die Bindefestigkeit, den Stippen- und Koagulatgehalt sowie die rheologischen Eigenschaften der Dispersion. Zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit wurde bereits in der DE OS 2555 142 vorgeschlagen, das Polymerisationsverfahren kontinuierlich zu gestalten.

Das dafür empfohlene Verfahren erfordert jedoch im Vergleich zum Monomerzulaufverfahren einen wesentlich höheren apparativen Aufwand. Gleichzeitig ist die Flexibilität solcher Anlagen gering. Bei Rezepturveränderungen kommt es darüber hinaus zum Anfall von Übergangspartien, wodurch die Ökonomie des Verfahrens beeinträchtigt wird. Weiterhin ist bekannt (DE OS 2449 150), diskontinuierlich oder kontinuierlich betriebene Schlaufenreaktoren einzusetzen, um spezielle Eigenschaften der Dispersion zu verbessern.

Die Anwendung der vorgeschlagenen Lösung erfordert einen höheren energetischen Aufwand für die Abführung der Polymerisationswärme. Die Förderung der Dispersion mittels Umwälzpumpe ist insbesondere bei grobdispersen Typen mit negativen Auswirkungen auf die rheologischen Eigenschaften der Dispersion verbunden und schränkt die Anwendbarkeit des Verfahrens ein.

Es ist weiterhin bekannt (WP 159719), durch Zwangsförderung des Monomerrücklaufes und Zuführung des Frischmonomeren entsprechend der aktuell vorliegenden Polymerisationsgeschwindigkeit eine wesentliche Vergleichmäßigung der Reaktionsbedingungen und in deren Ergebnis eine verbesserte Homogenität und Reproduzierbarkeit zu erzielen. Die Verbesserungen beschränken sich jedoch auf die Viskosität und den Stippengehalt der hergestellten Dispersionen, während speziell die Klebfestigkeit bei Anwendung dieses Verfahrens sogar geringfügig verschlechtert wird.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist es, die Klebfestigkeit der nach den bekannten Monomerzulaufverfahren hergestellten grobdispersen Polyvinylacetatdispersionen wesentlich zu erhöhen und die Reproduzierbarkeit der erzeugten Ansätze bezüglich dieses Qualitätsparameters zu verbessern, ohne Veränderungen der Rezeptur vornehmen zu müssen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

— Die technische Aufgabe

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung wäßriger Polyvinylacetatdispersionen nach dem Monomerzulaufverfahren unter bekannten Reaktionsbedingungen zu entwickeln, mit dem die im oben genannten Ziel gestellten Forderungen erfüllt werden.

— Die Merkmale der Erfindung

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die vor Beginn der Monomereinspeisung im Polymerisationskessel vorgelegte Dispergatorlösung unter festgelegten Bedingungen einer intensiven Begasung unterzogen wird.

Die Begasung wird in einem Bereich der Temperatur von 30 bis 85°C, vorzugsweise zwischen 45–75°C vorgenommen. Günstige Bedingungen für die Begasung bestehen während des Aufheizens der Reaktionsmasse auf Polymerisationstemperatur.

Die erforderliche Intensität und Zeitdauer der Begasung ist reziprok abhängig vom Gehalt der Ansatzlösung an Dispergator bzw. Emulgator.

Im allgemeinen werden zur Polymerisation Ansatzlösungen mit 3–12% Dispergator eingesetzt. Die Begasungsintensität liegt in diesem Fall zwischen 0,01 und 0,05 s⁻¹.

Die Begasung erfolgt mit gasförmigen, unter Reaktionsbedingungen nicht kondensierbaren, gegenüber der Reaktionsmasse sich inert verhaltenden Medien (z.B. Edelgase, Stickstoff) oder gasförmigen kondensierbaren Komponenten der Ansatzlösung (z.B. leichtsiedende Alkohole oder Wasser). Bei der Anwendung inerter Gase ist zu berücksichtigen, daß leichtflüchtige Komponenten der Ansatzlösung entsprechend ihrem Dampfdruck während der Begasung ausgetragen werden und deshalb im entsprechenden Überschuß einzusetzen sind. Des weiteren ist zu beachten, daß durch die Begasung mitunter Schaumbildung auftritt, die in bekannter Weise durch Einsatz von Entschäumern oder Veränderung der Rührbedingungen verhindert werden kann.

Bei Anwendung kondensierbarer Komponenten der Ansatzlösung als Begasungsmittel ist ihre Anreicherung während der Begasung durch entsprechende Rezepturgestaltung zu berücksichtigen.

Die Begasung erfolgt unter gleichzeitiger Umwälzung der Ansatzlösung durch die im Reaktor vorhandenen Rührvorrichtungen. Das Begasungsmittel wird zweckmäßigerweise zentral von unten eingespeist, wobei der Abstand zur untersten Rührerebene 0,2–0,5

Abstand
Rührerdurchmesser betragen soll.

Zur Verteilung des Begasungsmittels können bekannte Vorrichtungen wie zum Beispiel Lochplatten oder Düsen verwendet werden. Die Einspeisung erfolgt vorzugsweise bei einem Begasungsmitteldruck von 0,2 bis 0,6 MPa.

Durch die erfindungsgemäße Verfahrensgestaltung wird unerwartet eine gravierende Verbesserung der Produktqualität bezüglich der Klebfestigkeit sowohl bei hohen als auch niedrigen Viskositäten der Dispersion erreicht, ohne daß Veränderungen an der Rezeptur erforderlich sind.

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß die gewünschten Klebfestigkeiten reproduzierbar in einen engen Bereich eingestellt werden können.

Es war von vornherein nicht abzusehen, daß eine Begasung der Dispergatorlösung einen dermaßen durchgreifenden Einfluß auf Produktparameter der Dispersion haben würde.

Es müßte vielmehr angenommen werden, daß die Ansatzlösung durch den Rührer des Reaktors auch im Mikrobereich so homogenisiert ist, daß über physikalische Einflüsse keine Auswirkungen auf die Polymerisation zu erzielen sind.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Die Polymerisation wurde halbkontinuierlich in einem mit Rührer und Kondensator ausgestatteten Laborautoklaven mit einem Fassungsvermögen von 2l durchgeführt. Das nichtumgesetzte Monomere wurde aus dem Reaktor gasförmig abgeführt und außerhalb des Reaktors kondensiert und gesammelt.

Vor Beginn der Polymerisation erfolgte die Zugabe von

608 MT	entsalztem Wasser und
32 MT	Polyvinylalkohol

in den Rührautoklaven.

Nach einem Zeitraum von 12 Stunden wurde der Quellvorgang des Polyvinylalkohols im entsalzten Wasser bei einer konstanten Temperatur von 25°C abgeschlossen. Anschließend erfolgte eine intensive Durchmischung der 5%igen Polyvinylalkohollösung bei einer Rührerdrehzahl von 5 sek⁻¹ in einem Zeitraum von einer Stunde.

Nach Abschluß des Lösevorganges wurde der Reaktorinhalt unter Rühren mittels Mantelheizung erwärmt. Bei 80°C war der Aufheizvorgang beendet. Durch Zugabe von 2 MT eines wasserlöslichen radikalbildenden Initiators wurden die Startbedingungen für die Polymerisationsreaktion geschaffen. Die Einspeisung des Vinylacetats erfolgte kontinuierlich bei einer konstanten Monomerbelastung von $4,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{s}$ unter isothermen Bedingungen bei 80°C. Nach Erreichen eines Feststoffgehaltes von 50% in der Dispersion wurde die Reaktion abgebrochen und die Reaktionsmasse auf 25°C abgekühlt. Unter den oben genannten Bedingungen wurden 10 Polymerisationsumsätze hergestellt.

Es ergaben sich folgende Qualitätsparameter des Endproduktes:

- Klebfestigkeit nach TGL 7448 bei definiertem Preßdruck und definierter Preßzeit
 - nach 5 Minuten: $5,2 \pm 1,1 \text{ MPa}$
 - nach 24 Stunden: $8,1 \pm 2,3 \text{ MPa}$
- Viskosität $6500 \pm 700 \text{ mPas}$
- Stippen 8 ± 2
- Mindestfilmbildungstemperatur: $18,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$
- Feststoffgehalt: $0,50 \pm 0,005$

Beispiel 2

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgte die Polymerisation von Vinylacetat unter folgenden Bedingungen:

Rezeptur: gemäß Beispiel 1

Reaktor: gemäß Beispiel 1

Herstellung der Dispergatorlösung gemäß Beispiel 1

Die Dispergatorlösung wurde unter Rühren mittels Mantelheizung auf 60°C erwärmt. Anschließend erfolgte eine intensive Begasung des Reaktorinhaltes mittels Stickstoff unter folgenden Bedingungen:

Begasungsvorrichtung: Lochplatte

Ort der Begasung: zentral unterhalb des Rührers

Begasungsintensität: $0,01 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{s}$

Begasungsdauer: 25 min

Drehzahl des Rührers: 5 sek^{-1}

Nach Abschluß des Begasungsvorganges wurde die Dispergatorlösung mittels Mantelheizung auf 80°C erwärmt. Anschließend erfolgte die Polymerisation nach dem Durchflußverfahren unter den im Beispiel 1 genannten Bedingungen.

Gemäß oben genannter Angaben wurden 10 Polymerisationsansätze hergestellt.

Das erhaltene Produkt zeichnet sich durch eine wesentlich verbesserte Klebfestigkeit aus:

— Klebfestigkeit gemäß Prüfmethode des Vergleichsbeispiels:

nach 5 Minuten: $6,3 \pm 0,5 \text{ MPa}$

nach 24 Stunden: $12,5 \pm 0,6 \text{ MPa}$

— Viskosität: $6900 \pm 700 \text{ mPas}$

— Stippen: 7 ± 2

— Mindestfilmbildungstemperatur: $17,8 \pm 0,9^\circ\text{C}$

— Feststoffgehalt: $0,50 \pm 0,005$

Beispiel 3

Die Polymerisation von Vinylacetat erfolgte analog den Bedingungen des Beispiels 2.

Gegenüber dem oben genannten Beispiel wurde die Konzentration der Dispergatorlösung auf 4% reduziert.

Folgende Mengen der Ausgangsstoffe wurden eingesetzt:

600 MT demineralisiertes Wasser

25 MT Polyvinylalkohol

2 MT wasserlöslicher radikalbildender Initiator

575 MT Vinylacetat

Der verwendete Reaktor und die Herstellungsbedingungen der Dispergatorlösung entsprechen dem Beispiel 1. Die Dispergatorlösung wurde ebenfalls unter Rühren mittels Mantelheizung auf 60°C erwärmt.

Anschließend erfolgte eine intensive Begasung mittels Stickstoff unter folgenden technischen Bedingungen:

Begasungsvorrichtung: gemäß Beispiel 2

Ort der Begasung: gemäß Beispiel 2

Begasungsintensität: $0,02 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{s}$

Begasungsdauer: gemäß Beispiel 2

Drehzahl des Rührers: gemäß Beispiel 2

Um die Verringerung der Polyvinylalkoholkonzentration in ihrer Auswirkung auf die Klebfestigkeit der Dispersion zu kompensieren, wurde die Begasungsintensität auf $0,02 \text{ sek}^{-1}$ erhöht.

Nach Abschluß des Begasungsvorganges wurde die Dispergatorlösung mittels Mantelheizung auf 80°C erwärmt. Anschließend erfolgte die Polymerisation nach dem Durchflußverfahren unter den im Beispiel 1 genannten Bedingungen.

Gemäß oben genannter Angaben wurden 10 Polymerisationsansätze hergestellt.

Trotz Absenkung der Dispergatorkonzentration konnten die Qualitätsparameter des Beispiels 2 erreicht werden:

— Klebfestigkeit gemäß Prüfmethode des Beispiels 1:

nach 5 Minuten: $6,1 \pm 0,6 \text{ MPa}$

nach 24 Stunden: $12,0 \pm 0,7 \text{ MPa}$

— Viskosität: $6700 \pm 710 \text{ mPas}$

— Stippen: 8 ± 2

— Mindestfilmbildungstemperatur: $18,2 \pm 0,9^\circ\text{C}$

— Feststoffgehalt: $0,50 \pm 0,006$

Beispiel 4

Das erfindungsgemäße Verfahren wurde analog den Bedingungen des Beispiels 3 unter Verwendung eines anderen Begasungsmittels durchgeführt.

Die Begasung der Dispergatorlösung erfolgte mit dem kondensierbaren Medium Wasserdampf, welches zugleich einer Komponente der Ansatzlösung entspricht. Durch die Kondensation des Begasungsmittels in der Dispergatorlösung mußte die Rezeptur der Ansatzlösung verändert werden:

575 MT entsalztes Wasser

25 MT Polyvinylalkohol

Der verwendete Laborautoklav und die Herstellungsbedingungen der Dispergatorlösung entsprachen dem Beispiel 1. Unter Rühren erfolgte die Aufheizung der Ansatzlösung mittels Mantelheizung auf 45°C. Anschließend wurde eine intensive Begasung mittels gesättigtem Wasserdampf (0,3 mPa) unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Begasungsvorrichtung: gemäß Beispiel 2
Ort der Begasung: gemäß Beispiel 2
Begasungsintensität: gemäß Beispiel 3
Begasungsdauer: gemäß Beispiel 2
Drehzahl des Rührers: gemäß Beispiel 2

Durch die Begasungsbedingungen kondensierten 24 MT Wasserdampf in der Dispergatorlösung und bewirkten eine Temperaturerhöhung auf 70°C. Zugleich stellte sich eine Dispergatorkonzentration von 4% ein.

Nach Abschluß des Begasungsvorganges wurde die Ansatzlösung mittels Mantelheizung auf 80°C erwärmt und anschließend die Polymerisation nach der Rezeptur des Beispiels 3 hinsichtlich Monomer- und Initiatormenge durchgeführt. Die technischen Verfahrensbedingungen entsprachen dem Beispiel 1.

Gemäß oben genannter Angaben wurden 10 Polymerisationsansätze hergestellt.

Das erhaltene Produkt zeichnet sich ebenfalls durch erheblich verbesserte Klebfestigkeit gegenüber dem Vergleichsbeispiel aus:

— Klebfestigkeit gemäß Prüfmethode des Vergleichsbeispiels:

nach 5 Minuten: $6,6 \pm 0,6$ MPa

nach 24 Stunden: $12,9 \pm 0,7$ MPa

— Viskosität: 6800 ± 690

— Stippen: 7 ± 2

— Mindestfilmbildungstemperatur: $18,1 \pm 0,9$ °C

— Feststoffgehalt: $0,50 \pm 0,005$

Eine Übersicht über die in den Beispielen dargestellten Ergebnisse zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1

		Beisp. 1 (Vergl.)	Beisp. 2	Beisp. 3	Beisp. 4
DE-Wasser	MT	608	608	600	576 + 24
Polyvinylalkohol	MT	32	32	25	25
Initiator	MT	2	2	2	2
Vinylacetat	MT	576	576	575	575
Dispergator- konzentration	%	5	5	4	4
Aufheizungsbe- ginn	°C	25	25	25	25
Aufheizungs- ende	°C	80	80	80	45; 80
Begasungsmittel		—	Stickstoff	Stickstoff	H ₂ O-Dampf
Begasungstempe- ratur	°C	60	60	60	45–70
Begasungsinten- sität	m ³ /m ³ · s	—	0,01	0,02	0,02
Begasungsdauer	min	—	25	25	25
Begasungsvor- richtung		—	Lochplatte		
Reaktions- temperatur	°C	80	80	80	80
Monomergasbe- lastung	mol/cm ³ · s	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$
Viskosität	m Pas	6500 ± 700	6900 ± 700	6700 ± 710	6800 ± 690
Stippen		8 ± 2	7 ± 2	8 ± 2	7 ± 2
Klebfestig- keit — 5 min	MPa	$5,2 \pm 1,1$	$6,3 \pm 0,5$	$6,1 \pm 0,6$	$6,6 \pm 0,6$
Klebfestig- keit — 24 h	MPa	$8,1 \pm 2,3$	$12,5 \pm 0,6$	$12,0 \pm 0,7$	$12,9 \pm 0,7$
Mindestfilm- bildungs- temperatur	°C	18 ± 1	$17,8 \pm 0,9$	$18,2 \pm 0,9$	$18,1 \pm 0,9$
Feststoffge- halt	%	$0,50 \pm 0,005$	$0,50 \pm 0,005$	$0,50 \pm 0,006$	$0,50 \pm 0,005$
Anzahl der Versuche		10	10	10	10