



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 238 802 A1

4(51) C 08 F 14/06
C 08 F 2/18

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F / 278 010 6

(22) 01.07.85

(44) 03.09.86

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

(72) Kaltwasser, Hans, Dr. Dipl.-Chem.; Krieger, Renate, Dipl.-Chem.; Schirge, Harald, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Vinylchloridhomo- und -copolymerisaten

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Homo- und Copolymerisaten des Vinylchlorids nach dem Prinzip der Suspensionspolymerisation bei Einstellung einer Korngrößenverteilung von 5 bis 50 µm, die zur Pastenverarbeitung geeignet sind, unter Verwendung bekannter makromolekularer Dispergatoren (0,1 bis 1,0 % bezogen auf Monomeres), Initiatoren oder Initiatorsysteme (0,03 bis 0,1 % bezogen auf Monomeres) und Monomer-Wasserverhältnissen von 0,4 bis 1,0 zu 1. Die Zielstellung wird dadurch erreicht, indem 0,2 bis 5,0 Masseprozent, bezogen auf das Monomere, bekannte Weichmacher, insbesondere langkettige Phthalsäureester vor oder zu Beginn der Polymerisation bis zu Umsätzen von maximal 10 % zugesetzt werden.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von VC-Homo- und Copolymerisaten für die Gewinnung von Plastisolen nach dem Suspensionsverfahren mit bekannten Initiatoren (0,03 bis 0,1% bezogen auf Monomeres) und makromolekularen Dispergatoren (0,1 bis 1,0% bezogen auf Monomeres) unter Verwendung eines Monomer-Wasser-Verhältnisses von 0,4 bis 1,0 zu 1, bei Einstellung einer Korngrößenverteilung von 5 bis 50 μm **gekennzeichnet dadurch**, daß 0,2 bis 5,0 Ma.-%, bezogen auf das Monomere, bekannte Weichmacher, insbesondere langkettige Phthalsäureester, vor oder zu Beginn der Polymerisation bis zu Umsätzen von maximal 10% zugesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Homo- und Copolymerisaten des Vinylchlorids nach dem Prinzip der Suspensionspolymerisation bei Einstellung einer Korngrößenverteilung von 5 bis 50 μm , die zur Pastenverarbeitung geeignet sind, unter Verwendung bekannter Dispergatoren, Initiatoren oder Initiatorsysteme.

Charakterisierung der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Homo- oder Copolymerisate des Vinylchlorids für die Pastenverarbeitung nach dem kontinuierlichen und diskontinuierlichen Emulsionsverfahren oder nach dem diskontinuierlichen Mikrosuspensionsverfahren herzustellen (Houben-Weyl „Makromolekulare Stoffe“ Teil 1, H. Kainer, „Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Mischpolymerisate“ Springer-Verlag 1965).

Emulsionspolymerisate, die nach dem kontinuierlichen Verfahren hergestellt werden, weisen bei Teilchengrößen von 0,02 bis 2 μm hohe Emulgatorgehalte auf und besitzen aufgrund der untersättigten Fahrweise geringe thermostabile Eigenschaften. Die Aufarbeitung des Emulsionslatex erfolgt über Sprühtrocknung so, daß Sekundärstrukturen entstehen, die die Einstellung einer entsprechenden Korngrößenverteilung garantieren, um verpastbares Material mittlerer bis hoher Viskosität zu erhalten, und der gesamte Emulgator am Produkt verbleibt.

Bei der Mikrosuspensionspolymerisation wird die erforderliche Korngröße von 0,1 bis 1,5 μm bereits durch die Bedingungen der Voremulgierung eingestellt. Die Sprühtrocknung von Mikrosuspensionslatices erfolgt unter schonenderen Trocknungsbedingungen, da keine Sekundärstrukturen erforderlich sind.

Für die Herstellung von Pasten können nach dem Stand der Technik Emulsions- oder Mikrosuspensionspolymerisate eingesetzt werden, die mit Extendern, hergestellt nach dem Suspensionsverfahren, abgemischt werden können.

Diese Extender mit Teilchen von 20 bis 50 μm sind jedoch allein nicht verpastbar, sedimentieren daher sehr rasch und ergeben keine homogenen Pasten. Sie sind durch die Rezeptur sehr kompakt eingestellt (Kunststoffe 71 [1981] 436). Homo- und Copolymerisate des Vinylchlorids mit geringerer Kompaktheit, die nach dem Suspensionsverfahren hergestellt wurden, sind ebenfalls nicht verpastbar. Ursache dafür sind die Korngrößenverteilung von ca. 50 bis 200 μm und die mehr oder weniger poröse Kornbeschaffenheit, die zu entsprechend hohen Weichmacheraufnahmen und Viskositäten führt. Außerdem sedimentieren derartige Teilchengrößen.

Es ist bekannt (DT-OS 2440432), Weichmacher zur Vorplastizierung von Vinylharzen in der Mikrosuspensionspolymerisation einzusetzen. Hierzu werden Vinylchlorid und ein geeigneter Weichmacher vor der Polymerisation homogenisiert. Damit wird jedoch ein völlig anderes Eigenschaftsbild erreicht und entspricht nicht mehr der Pastenverarbeitung. Es ist somit entsprechend dem Stand der Technik nicht möglich, nach dem Suspensionsverfahren hergestelltes PVC zum Alleineinsatz für Pasten zu verwenden. Auch die Ableitung der erfindungsgemäßen Lösung war daraus nicht gegeben.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Herstellung von verpastbaren Vinylchlorid-Homo- und Copolymerisaten nach der Suspensionspolymerisation.

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 Vinylchlorid-Homo- und Copolymerisaten, die nach der bekannten Suspensionstechnologie gewonnen werden und für die Herstellung von niedrig- bis mittelvviskosen Plastisolen geeignet sind, zu entwickeln, bei dem keine ionischen Emulgatoren verwendet werden.

— Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, indem 0,2 bis 5,0 Ma.-%, bezogen auf das Monomere, bekannte Weichmacher, insbesondere langkettige Phthalsäureester vor oder zu Beginn der Polymerisation bis zu Umsätzen von maximal 10% zugesetzt werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:

In einem Druckgefäß werden Vinylchlorid und Wasser in einem Phasenverhältnis von 1:2 mit 0,5% Methocell K 100, 0,9% NaHCO_3 , 0,05% DIPP, 1,0% Dioctylphthalat bezogen auf das Monomere vorgelegt. Der Ansatz wurde bei 1200 U/min vordispersiert und anschließend bei 54°C und 1200 Upm polymerisiert.

Die erhaltene Dispersion wurde abzentrifugiert und das PVC getrocknet. Die mittlere Korngröße beträgt 45 μm . Das Produkt wies eine Viskosität von 4200 mPas bei einem Schergefälle von 48,6 s^{-1} und einem Anpastverhältnis von PVC zu Dioctylphthalat von 60:40 auf. Der Fließindex (Viskositätsverhältnis bei $D = 0,33 \text{ s}^{-1}$ zu $D = 48,6 \text{ s}^{-1}$) liegt bei 0,8, Sedimentation tritt nicht auf.

Beispiel 2:

Es wird analog Beispiel 1 gearbeitet, aber anstelle von 1% Dioctylphthalat werden 1,5% Dioctylphthalat in den Polymerisationsansatz eingebracht. Die mittlere Korngröße beträgt 43 μm . Die Viskosität bei einem PVC- zu Dioctylphthalatverhältnis von 60:40 beträgt bei $D = 48,6 \text{ s}^{-1}$ 6500 mPas. Der Fließindex liegt bei 0,95, Sedimentation tritt nicht auf.

Beispiel 3:

Rezeptur und Polymerisationsbedingungen entsprechen Beispiel 1. Es werden aber anstelle von 1% Dioctylphthalat 4% Dioctylphthalat bezogen auf das Monomere dem Ansatz zugesetzt. Die mittlere Korngröße betrug 48 μm . Die Viskosität betrug bei einem Schergefälle von 48,6 s^{-1} und einem Anpastverhältnis PVC:DOP von 60:40, 12500 mPas. Der Fließindex beträgt 1,1, es tritt keine Sedimentation auf.

Beispiel 4:

Die Rezeptur und Polymerisationsbedingungen entsprechen Beispiel 1. Dioctylphthalat wird aber erst nach Erreichen der Polymerisationstemperatur dosiert. Die mittlere Korngröße beträgt 43 μm . Die erreichte Viskosität beträgt 3500 mPas bei 48,6 s^{-1} Schergefälle. Die nichtsedimentierenden Pasten haben einen Fließindex von 0,85.

Beispiel 5:

(Vergleichsbeispiel)

Der Ansatz wurde analog Beispiel 1 gefahren, aber der Versuch wurde ohne Zusatz von Dioctylphthalat polymerisiert. Die mittlere Korngröße beträgt 45 μm . Das Produkt gibt bis zu einem PVC/DOP-Verhältnis von 1:1 keine verarbeitbaren Pasten. Das PVC sedimentiert sehr schnell und hat dabei gleichzeitig eine hohe Weichmacheraufnahme.