



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 218 896 A1

 4(51) C 08 F 6/00
 C 08 F 6/24
 C 08 F 6/14

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F / 254 473 0

(22) 02.09.83

(44) 20.02.85

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

(72) Schaffer, Jürgen, Dr. Dipl.-Ing.; Schmiech, Christian, Dipl.-Ing.; Schirge, Harald, Dr. Dipl.-Chem.; Kaltwasser, Hans, Dr. Dipl.-Chem.; Kamenz, Gerhard, Dipl.-Ing.; Rauchstein, Klaus-Dieter, Dr. Dipl.-Ing.; Walther, Wolfgang, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Nachbehandlung von VC-Homo- und Copolymerendispersionen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Nachbehandlung von VC-Homo- und Copolymerendispersionen, die durch Emulsions- oder Mikrosuspensionspolymerisation hergestellt werden. Dabei liegt das Ziel darin, die Nachbehandlung der nach den bekannten Verfahren der Emulsions- und Mikrosuspensionspolymerisation hergestellten Polymerisate generell so zu verbessern, daß die Herstellung von Pulvern für die Plastisolverarbeitung mit verbesserten Qualitätseigenschaften möglich wird. Das wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß der Latex nach der Polymerisation einem elektrischem Feld, charakterisiert durch die Bedingungen $\text{grad } E = 600 \text{ bis } 1\,000 \text{ N/As}$ und $dI/dA = 1 \text{ bis } 10 \text{ mA/cm}^2$ zugeführt wird und unter diesen Bedingungen 1 bis 60 min verweilt, wobei weniger als 35 % des Feststoffes an der Elektrode abgeschieden, verworfen oder gesondert behandelt werden und die behandelte Dispersion in üblicher Weise aufgearbeitet wird.

Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur Nachbehandlung von VC-Homo- und Copolymerendispersionen die durch Emulsions- oder Mikrosuspensionspolymerisation hergestellt werden und für die Plastisolverarbeitung geeignet sind, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Latex nach der Polymerisation einem elektrischen Feld, charakterisiert durch die Bedingungen $\text{grad } E = 600 \text{ bis } 1000 \text{ N/As}$ und $dl/dA = 1 \text{ bis } 10 \text{ mA/cm}^2$ zugeführt wird und unter diesen Bedingungen 1 bis 60 min verweilt, wobei weniger als 35%, vorzugsweise unter 10%, des Feststoffes gesondert an der Elektrode abgeschieden, verworfen oder gesondert behandelt werden und der verbleibende Latex kontinuierlich oder diskontinuierlich ausgetragen und in üblicher Weise durch bekannte Verfahren aufgearbeitet wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Behandlung mehrfach, mindestens jedoch zweimal durchgeführt wird.

Verfahren zur Nachbehandlung von VC-Homo- und Copolymerendispersionen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Nachbehandlung von VC-Homo- und Copolymerendispersionen, die durch Emulsions- oder Mikrosuspensionspolymerisation hergestellt werden und für die Plastisolverarbeitung geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, für die Pastenverarbeitung PVC-Typen zu verwenden, die nach dem Prinzip der Emulsions- oder Mikrosuspensions-Polymerisation hergestellt werden. Dabei werden für die Emulsionspolymerisation sowohl kontinuierliche als auch diskontinuierliche Verfahren angewandt, die sich deutlich in ihren erreichbaren Qualitätsparametern unterscheiden. Während kontinuierlich hergestellte Produkte aufgrund ihrer breiten Verweilzeitverteilung einen großen Teil von Zersetzungsprodukten und ungünstige Teilchengrößenspektren enthalten, besteht der Mangel diskontinuierlich hergestellter Produkte im Vorliegen einer erhöhten Konzentration nicht umgesetzter Stoffe.

Allen Verfahren ist in bekannter Weise gemeinsam, daß im allgemeinen über Zerstäubungstrocknung aufgearbeitet wird (DE-AS 1494395). Dabei verbleiben jedoch alle Hilfsstoffe und Zersetzungsprodukte am PVC, so daß wesentliche Qualitätsmängel unumgänglich sind. Es ist weiterhin bekannt, die verschiedenen hergestellten Latices zu koagulieren, anschließend zu filtrieren und zu trocknen (US 3179646). Das mögliche Auswaschen des Filterkuchens reduziert zwar den Anteil störender Hilfsstoffe, jedoch tritt durch die Koagulation eine entscheidende Verschlechterung der Pasteneigenschaften ein. Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, bereits in die Polymerisation so einzugreifen, daß die genannten Mängel vermieden werden. Dabei ist bekannt, durch eine Kaskadenschaltung die durch die Verweilzeitverteilung auftretenden Probleme zu reduzieren (GB 1462984), jedoch ist diese Lösung mit einem hohen technologischen Aufwand verbunden und in bestehenden Anlagen nicht zu realisieren.

Es ist weiterhin bekannt, durch eine Keimlatex-Vorlage den Gehalt an Polymerisationshilfsstoffen abzusinken (DE-OS 2751867). Dieser Effekt ist jedoch vergleichsweise gering und bedeutet ebenso einen wesentlichen Eingriff in die Polymerisationstechnologie, was in bestehenden Anlagen nur mit sehr großem Aufwand möglich ist. Ebenso ist bekannt, durch die Anwendung spezieller Initiatorsysteme (US 3985718) den Gehalt an Zersetzungsprodukten zu reduzieren. Dabei ist jedoch keine vollständige Wirkung möglich, außerdem werden neue Stoffe eingetragen, die sich auf rheologische Qualitätseigenschaften negativ auswirken. Es ist deshalb kein Verfahren bekannt, das mit den herkömmlichen PVC-E- oder PVC-MS-Polymerisations- und Aufarbeitungstechnologien die Herstellung hochwertiger Produkte hinsichtlich Pastenrheologie, thermischer Stabilität und emulgatorabhängiger Parameter gestattet.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Nachbehandlung von VC-Homo- und Copolymerendispersionen, die durch Emulsions- oder Mikrosuspensionspolymerisation gewonnen werden, so zu gestalten, daß die Herstellung von Pulvern für die Plastisolverarbeitung mit verbesserten Qualitätseigenschaften möglich wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Nachbehandlung von VC-Homo- und Copolymerendispersionen zu entwickeln, welches es gestattet, unter Anwendung der bekannten Aufbereitungsverfahren ohne Eingriffe in den Polymerisationsprozeß und unabhängig von der Gestaltung des Polymerisationsverfahrens Pulver mit verbesserten Eigenschaften für die Plastisolherstellung zu gewinnen.

Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Latex nach der Polymerisation einem elektrischen Feld, charakterisiert durch die Bedingungen

$\text{grad } E = 600 \text{ bis } 1000 \text{ N/As}$ und

$dl/dA = 1 \text{ bis } 10 \text{ mA/cm}^2$

zugeführt wird und unter diesen Bedingungen über einen Zeitraum von 1 bis 60 min verweilt. Dabei werden weniger als 35% des Feststoffes an der Elektrode abgeschieden, gesondert behandelt und der verbleibende Latex kontinuierlich oder diskontinuierlich ausgetragen und in üblicher Weise durch bekannte Verfahren aufgearbeitet. Die Behandlung kann sowohl einmal, als auch mehrere Male erfolgen.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll an Hand folgender Beispiele näher erläutert werden:

Beispiel 1

Ein durch kontinuierliche Polymerisation hergestellter Latex mit einer mittleren Teilchengröße von ca. 300 nm, einem Feststoffmassenanteil kleiner 100 nm von ca. 10% und einem Emulgatorgehalt von 2,5% wird über einen Zeitraum von 10 min einem elektrischen Feld unter den Bedingungen $\text{grad } E = 600 \text{ bis } 1000 \text{ N/As}$ (steigend mit sinkender Feststoffkonzentration)

Feststoff auf der Elektrode abgeschieden und am Ende der Expositionszeit mit der Elektrode aus dem Bad entfernt, von der Elektrode abgestoßen und verworfen. Nach der Behandlung wird der Latex ohne weitere Aufkonzentrierung einer Sprühtrocknung unterworfen.

Folgende Parameter werden erreicht:

Parameter	Behandlung ohne	mit
Methanolextrakt	2,4 %	1,9 %
Thermische Stabilität (Stabilimetermethode)	22 Minuten	31 Minuten
Pastenviskosität (PVC:DOP = 60:40) bei $D = 1,0 \text{ s}^{-1}$	9 600 mPas	6 200 mPas

Beispiel 2

Nach dem Prinzip des Mikrosuspensionsverfahrens wird eine Dispersion hergestellt, die Teilchen im Bereich von $0,1 \mu\text{m}$ bis $3 \mu\text{m}$ nach einer logarithmischen Verteilung mit einem Maximum bei $1,1 \mu\text{m}$ enthält und mit 0,9% bezogen auf Feststoff Alkylsulfonat stabilisiert ist. Der Feststoffgehalt beträgt 35%. Nach Abschluß der Polymerisation werden in die Dispersion Elektroden eingebracht und es wird über einen Zeitraum von 10 min unter den Bedingungen $\text{grad } E = 600$ bis 1000 N/As , $\text{dl/dA} = 1$ bis 10 mA/cm^2 1% des Feststoffes entfernt. Die Elektroden werden mit dem abgeschiedenen Feststoff aus der Dispersion entfernt und außerhalb des Behälters abgereinigt. Die erhaltene Dispersion wird durch mechanische Einwirkung geflockt und durch Preßfiltration mit anschließender Trocknung entwässert.

Folgende Parameter werden erreicht:

Parameter	Behandlung ohne	mit
Methanolextrakt	1,1 %	0,7 %
Thermische Stabilität (Stabilimetermethode)	32 min	38 min
Pastenviskosität (PVC:DOP = 60:40) bei $D = 1,0 \text{ s}^{-1}$	4 200 mPas	2 900 mPas

Beispiel 3

Eine Dispersion, die 120 g/l PVC einer Teilchengröße von $0,1$ bis $2 \mu\text{m}$ aufweist, wird durch ein Elektrodenpaar geleitet, wobei folgende Prozeßparameter eingehalten werden: $\text{grad } E = 600$ bis 1000 N/As , $\text{dl/dA} = 1$ bis 10 mA/cm^2 . Im Intervall von jeweils 10 min wird der Latexstrom auf ein parallel angeordnetes Elektrodenpaar umgeschaltet und das freigeschaltete Elektrodenpaar durch Spülen regeneriert.

Die so behandelte Dispersion wird anschließend durch elektrophoretische Abscheidung vom Feststoff befreit und der Feststoff unter Einsatz eines Zentrifugalstommtrockners endgültig entwässert.

Folgende Parameter wurden erreicht:

Parameter	Behandlung ohne	mit
Methanolextrakt	1,1 %	0,5 %
Thermische Stabilität (Stabilimetermethode)	32 min	40 min
Pastenviskosität (PVC:DOP = 60:40) bei $D = 1,0 \text{ s}^{-1}$	4 200 mPas	1 800 mPas

Beispiel 4

Der Latex gemäß Beispiel 1 wird kontinuierlich einem System von 3 nacheinandergeschalteten Wannen zugeleitet. Die Maße der jeweils mit einem Elektrodenpaar ausgestatteten Wannen werden so gewählt, daß die Verweilzeit in jeder einzelnen Wanne 3 min beträgt. Folgende Feststoffmengen werden auf den Elektroden abgeschieden:

1 $0,18 \text{ g/cm}^2$

2 $0,17 \text{ g/cm}^2$

3 $0,16 \text{ g/cm}^2$

Nach der Behandlung wurde der Latex in herkömmlicher Weise durch Sprühtrocknung aufgearbeitet.

Folgende Parameter wurden erreicht:

Methanolextrakt	1,7 %
Thermische Stabilität (Stabilimetermethode)	34 Minuten
Pastenviskosität (PVC:DOP = 60:40) bei $D = 1,0 \text{ s}^{-1}$	5 500 mPas