



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

# PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **220 317 A1**

4(51) C 08 F 14/06

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F / 258 996 8

(22) 30.12.83

(44) 27.03.85

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

(72) Schirge, Harald, Dr. Dipl.-Chem.; Schlegel, Roland, Dipl.-Chem.; Thetmeyer, Birgitt, Dipl.-Chem., DD

(54) **Verfahren zur Herstellung von Vinylchlorid Homo- und Copolymerisaten**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Vinylchlorid Homo- und Copolymerisaten nach dem Prinzip der Mikrosuspensionspolymerisation zur Bereitung von niedrigviskosen, lagerstabilen Pasten mit stark reduziertem Emulgatorgehalt und vorgegebenem Fließverhalten, in dem zur Polymerisation bekannte Initiatoren oder Initiatorsysteme sowie bekannte Polymerisationshilfsstoffe eingesetzt werden und dem Ansatz vor dem Homogenisieren der Polymerisationsmischung, Paraffine mit > 8 Kohlenstoffatomen in Mengen von 0,1 bis 1,0 Ma.-% bezogen auf das Monomere zugesetzt werden.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

### **Erfindungsanspruch:**

Verfahren zur Herstellung von Vinylchlorid Homo- und Copolymerisation, die zur Bereitung von niedrigviskosen Pasten mit vorgegebenem Fließverhalten geeignet sind, die einen stark reduzierten Emulgatorgehalt aufweisen, nach dem Prinzip der Mikrosuspensionspolymerisation unter Verwendung von bekannten Initiatoren oder Initiatorkombinationen sowie bekannten Polymerisationshilfsstoffen **gekennzeichnet dadurch**, daß dem Ansatz vor dem Homogenisieren der Polymerisationsmischung Paraffine mit >8 Kohlenstoffatomen in Mengen von 0,1 bis 1,0 Ma.-% auf das oder die Monomere/n zugesetzt werden.

### **Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Vinylchlorid Homo- und Copolymerisaten nach dem Prinzip der Mikrosuspensionspolymerisation unter Verwendung bekannter Initiatoren bzw. Initiatorsysteme und Polymerisationshilfsstoffen, die zur Bereitung von niedrig viskosen, lagerstabilen Pasten mit vorgegebenen Fließverhalten geeignet sind und einen stark reduzierten Emulgatorgehalt aufweisen.

### **Charakterisierung der bekannten technischen Lösungen**

Es ist bekannt, daß zur Herstellung von Mikrosuspensionspolymerisaten Emulgatoren in Form von  $\text{NH}_4$ -Salzen der Fettsäuren in Kombination mit Tensiden und anderen Hilfsstoffen zur Anwendung kommen.

In der Literatur werden z. B. nichtionogene, oberflächenaktive Stoffe, Fettalkohole und chlorierte Kohlenwasserstoffe angeführt (US-PS 2674585; GB-PS 698359; DE-OS 2628665; DE-OS 2438850; DE-AS 1301529; DE-AS 174552; DE-AS 1069387).

Alle angeführten Verfahren benötigen zur Herstellung stabiler Dispersionen sehr hohe Emulgatorgehalte und Hilfsstoffkombinationen, die im Endprodukt die emulgatorabhängigen Eigenschaften, wie z. B. die Transparenz, Wasseraufnahme, Methanolextrakt, nachteilig beeinflussen. Erfolgt die Aufarbeitung über die Zerstäubungstrocknung, kommt der eingesetzten Emulgatorkonzentration, die im Endprodukt wiedergefunden wird, besondere Bedeutung zu. Ein weiterer Nachteil der Verfahren besteht darin, daß bei Verwendung von Fettsäuresalzen, die Latices geringere Stabilitäten aufweisen, als bei Einsatz anderer anionogener Tenside.

Es ist auch bekannt, die Mikrosuspensionspolymerisation von Vinylchlorid durchzuführen, indem zunächst bei erhöhten Temperaturen eine Prädispersion aus Tensiden, monomerlöslichen Katalysatoren und anderen Hilfsstoffen vorgenommen wird und nach unterschiedlichen Zeiten das Monomer eingespeist wird (DE-OS 2850105).

Nachteilig ist bei dieser Verfahrensweise die vorherige Herstellung einer Prädispersion sowie das Arbeiten bei erhöhten Temperaturen. Einen weiteren Nachteil des Prozesses stellen die hohen Einsatzmengen an Emulgatoren und Polymerisationshilfsstoffen sowie das erreichbare Fließverhalten der Pasten (hohe Viskositäten bei hohen Schergefällen) dar.

Je nach Verwendungszweck der Paste ist eine bestimmte Viskosität notwendig, die durch das Teilchengrößenverhältnis bestimmt wird. So ist es bekannt, durch technologische Maßnahmen, wie Mahlen (DE-AS 1261321), Pulverisieren (DE-OS 2438850), nach der Aufarbeitung das Teilchenverhältnis in ein für niedrigviskose Plastisole günstigen Bereich zu bringen. Der Nachteil der genannten Verfahren besteht darin, daß zur Einstellung vorgegebener Teilchenverhältnisse bzw. zur gezielten Einstellung bestimmter Pasteneigenschaften ein hoher technologischer Aufwand notwendig ist, wobei das vorgegebene Fließverhalten jedoch nicht erreicht wird.

Zur Beeinflussung der Pasteneigenschaften ist es bekannt, in einem ersten Schritt Prä-Emulsion aus Wasser, Emulgator und Paraffinen durch Homogenisieren herzustellen. In einem zweiten Schritt erfolgt dann die Zugabe des Monomers. Der Zusatz von Paraffinen soll dabei eine Zurückdrängung der Teilchenneubildung bewirken (DE-OS 2707070, EP 0003905, EP 0010986). Nachteilig für dieses Verfahren sind die aufwendigen Herstellungen der Prä-Emulsion sowie die sehr hohen Emulgatorgehalte im Gegensatz zur Mikrosuspensionspolymerisation.

### **Ziel der Erfindung**

Das Ziel der Erfindung besteht in der Herstellung von Vinylchlorid Homo- und Copolymerisation zur Gewinnung niedrigviskoser Pasten mit vorgegebenem Fließverhalten und stark reduziertem Emulgatorgehalt.

### **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 für die Bereitung niedrigviskoser Pasten mit vorgegebenem Fließverhalten geeignet sind, nach dem Prinzip der Mikrosuspensionspolymerisation zu entwickeln, bei dem unter Anwendung bekannter Polymerisationshilfsstoffe mit verringertem Emulgatorgehalt gearbeitet werden kann.

#### **Merkmale der Erfindung**

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, in dem die Polymerisation in Gegenwart von 0,1 bis 1,0 Ma.-% bezogen auf das oder die Monomere, Paraffine mit >8 Kohlenstoffatomen, welche vor der Homogenisierung der Polymerisationsmischung zugesetzt werden, vorgenommen wird.

#### **Ausführungsbeispiele**

Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele erläutert werden.

##### **Beispiel 1**

In einem Druckkessel von  $10\text{m}^3$  Inhalt werden 4,5t Wasser, 4,0t Vinylchlorid, 16kg Alkylsulfonat, 12kg eines  $\text{NH}_4$ -Fettsäuresalzes, 4,0kg Dilauroylperoxid, 0,8kg Dicytylperoxidcarbonat und 28kg Paraffin vorgelegt. Mittels  $\text{NH}_3$ -Lösung wird ein pH-Wert von 9,5 eingestellt. Die Emulgierung erfolgt in bekannter Weise durch Hochdruckhomogenisatoren, wobei entsprechende Teilchengrößen eingestellt werden. Die Polymerisationstemperatur wurden auf  $50^\circ\text{C}$  eingestellt. Die Polymerisationszeit betrug 8 Stunden.

Es ergab sich ein stabiler Latex mit einem Feststoffgehalt von 41,5%, was einem Umsatz von 80% entsprach. Die Teilchengrößen der Latices, bestimmt nach einer speziellen Sedimentationsmethode, lagen bei durchschnittlich  $1,8\ \mu\text{m}$ . Die Aufarbeitung des Latices erfolgte über Zerstäubungstrocknung. Die Methanollöslichkeit der Bestandteile des Produktes betrug 0,5%. Die Wasseraufnahmefähigkeit einer Standardfolie lag bei nur  $0,23\ \text{mg}/\text{cm}^2$ . Die aus dem Produkt hergestellte Paste (60 Teile PVC, 40 Teile DOP) wies eine Pastenviskosität von  $1870\ \text{mPas}$  bei einer Schergeschwindigkeit von  $48,6\ \text{s}^{-1}$  auf.

#### Beispiel 2

In einem Druckkessel von  $10\ \text{m}^3$  Inhalt werden 4,5t Wasser, 4,0t Vinylchlorid, 16kg eines Alkylsulfonates, 12kg eines  $\text{NH}_4$ -Fettsäuresalzes, 4,0kg LPO, 0,8kg DCP und 20kg Paraffin vorgelegt. Der weitere Verlauf des Versuches erfolgt analog Beispiel 1.

Die Rührung während der Polymerisation erfolgte mittels Schrägblattrührer bei Umfangsgeschwindigkeiten von 0,25 bis  $0,5\ \text{m}/\text{s}$ . Die erhaltenen Latices hatten einen Feststoffgehalt von 41,2% und einen entsprechenden Umsatz von 77,3%. Die Teilchengröße der Latices lagen bei  $1,4\ \mu\text{m}$ . Die methanollöslichen Bestandteile des Produktes nach der Zerstäubung wiesen einen Wert von 0,455% auf und die Wasseraufnahmefähigkeit der Standardfolie in 24h betrug  $0,25\ \text{mg}/\text{cm}^2$ . Die Pastenviskosität der hergestellten Pastisole lag bei  $2000\ \text{mPas}$  (Schergeschwindigkeit:  $48,6\ \text{s}^{-1}$ ).

#### Beispiel 3

In einem Druckkessel von  $10\ \text{m}^3$  Inhalt werden 4,5t Wasser, 4,0t Vinylchlorid, 12kg eines Alkylsulfonates, 8kg eines  $\text{NH}_4$ -Fettsäuresalzes, 4,0kg LPO, 0,8kg DCP und 28kg Paraffin vorgelegt. Die Homogenisierung erfolgt analog Beispiel 1. Bei einer Polymerisationstemperatur von  $50^\circ\text{C}$  wird nach 8 Stunden ein Latex mit einem Feststoffgehalt von 41,0% erhalten. Der Umsatz beträgt 76,2%. Die Teilchengrößen des Latex lagen bei durchschnittlich  $2,3\ \mu\text{m}$ . Nach der Aufarbeitung über Zerstäubungstrocknung ergaben sich methanollösliche Bestandteile des Produktes von 0,42% und die Wasseraufnahmefähigkeit der Standardfolie in 24h betrug  $0,15\ \text{mg}/\text{cm}^2$ . Das Produkt wies eine Viskosität von nur  $1674\ \text{mPas}$  bei  $D = 48,6\ \text{s}^{-1}$  auf. Die Fließkurve wies einen fast Newtonschen Charakter auf.

#### Beispiel 4

In einem Rührautoklaven von 2 Liter Gesamtvolumen werden 800g Wasser, 675g Vinylchlorid, 2,36g eines Alkylsulfonates, 1,69g eines Fettsäuresalzes, 0,675g LPO, 0,135g DCP und 3,37g Paraffin vorgelegt und mittels  $\text{NH}_3$ -Lösung auf einen pH-Wert von 9,4 eingestellt. Die Mischung wird mittels Emulgierpumpe in bekannter Weise voremulgiert und auf eine Polymerisationstemperatur von  $50^\circ\text{C}$  gebracht.

Die Polymerisation ist nach 8h beendet. Der Feststoff des stabilen Latex betrug 41,45%, das ergab einen Umsatz von 83,9%. Die Pastenviskosität lag nach der Aufarbeitung bei  $1720\ \text{mPas}$  ( $D = 48,6\ \text{s}^{-1}$ ). Die methanollöslichen Extraktionsbestandteile hatten einen Wert von 0,45% und die Wasseraufnahmefähigkeit lag bei  $0,17\ \text{mg}/\text{cm}^2$ . Die mittleren Teilchendurchmesser des Latices lagen bei  $2,4\ \mu\text{m}$ .

#### Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

In einem Druckkessel von  $10\ \text{m}^3$  Inhalt werden 4,5t Wasser, 4,0t Vinylchlorid, 24kg eines Alkylsulfonates, 16kg eines  $\text{NH}_4$ -Fettsäuresalzes, 4,0kg Dilauroylperoxid und 0,8kg Dicytylperoxidcarbonat vorgelegt, mittels  $\text{NH}_3$ -Lösung auf pH-Wert von 9,4 eingestellt und in bekannter Weise homogenisiert. Die Polymerisation ist nach 10h beendet. Gerührt wird mit einem Schrägblattrührer bei Umfangsgeschwindigkeiten von 0,25 bis  $0,5\ \text{m}/\text{s}$ . Es ergab sich ein stabiler Latex mit einem Feststoff von 41,5%.

Die Teilchengröße des Latices lag bei  $1,2\ \mu\text{m}$ . Die Zerstäubungstrocknung ergab ein Produkt mit einem Gehalt an methanollöslichen Bestandteilen von 1,1% und einer Wasseraufnahmefähigkeit von  $0,40\ \text{mg}/\text{cm}^2$ . Bei einer Schergeschwindigkeit von  $48,6\ \text{s}^{-1}$  betrug die Pastenviskosität  $2400\ \text{mPas}$ . Weiterhin konnte pseudoplastisches Fließverhalten beobachtet werden.

#### Beispiel 6

In einem  $1\ \text{m}^3$  Rührautoklaven werden 45kg Wasser, 400kg Vinylchlorid, 2,4kg eines Alkylsulfonates, 0,4kg LPO, 0,08kg DCP vorgelegt. Nach Einstellung des pH-Wertes von 9,4 wird in bekannter Weise homogenisiert. Die Mischung wird auf Polymerisationstemperatur von  $50^\circ\text{C}$  aufgeheizt.

Nach Beendigung der Reaktion wird ein 40%iger Latex erhalten, der eine große Menge Koagulat aufweist. Die Pastenviskosität des Endproduktes liegt bei  $3400\ \text{mPas}$ . ( $D = 48,6\ \text{s}^{-1}$ ). Die Methanolextrakte weisen Werte von 0,8% auf.