



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 38 605 T2** 2009.05.28

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 124 866 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 38 605.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP99/06728**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 946 162.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/017245**

(86) PCT-Anmeldetag: **10.09.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **30.03.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.08.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **23.04.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **28.05.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 14/06** (2006.01)
C08F 4/34 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

98203176 21.09.1998 EP

(73) Patentinhaber:

Akzo Nobel N.V., Arnheim/Arnhem, NL

(74) Vertreter:

**Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**VAN SWIETEN, Andreas Petrus, NL-6883 HM Velp,
NL; WESTMIJZE, Hans, NL-7437 BB Bathmen, NL;
SCHUT, Jacobus, NL-7422 MV Deventer, NL**

(54) Bezeichnung: **KONTINUIERLICHE DOSIERUNG VON SEHR SCHNELLEN INITIATOREN WÄHREND POLYMERISATIONSREAKTIONEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation eines oder mehrerer Monomere mittels eines oder mehrerer organischer Peroxide, die der Polymerisationsmischung bei der Reaktionstemperatur zudosiert werden.

[0002] Ein solches Verfahren ist aus DE-OS-1 570 963 bekannt. Hier wird gelehrt, der zu polymerisierenden Zusammensetzung einen gegebenenfalls mit einem Lösungsmittel vermischten Initiator über einen Wasserstrom zuzudosieren. Die organischen Peroxide, die in dieser Patentanmeldung veranschaulicht sind, sind Peroxydicarbonate und Acetylcyclohexylsulfonylperoxid (ACSP). Sie werden bei einer Temperatur von 54°C verwendet. Es ist bekannt, dass die Halbwertszeit von Peroxydicarbonaten bei 54°C in Abhängigkeit vom Typ des verwendeten Peroxydicarbonats von etwa 3,5 bis 4,5 h variiert.

[0003] Es wurde gefunden, dass dieses Verfahren von DE-OS-1 570 963 eine Reihe von Problemen in der Industrie löst. Dieses Verfahren leidet aber dennoch an einer unzureichenden Kontrolle des Wärmepeaks der Polymerisationsreaktion, einer damit in Zusammenhang stehenden weniger als optimalen Ausnutzung des Reaktors, einer ziemlich schlechten Initiatoreffizienz, höheren restlichen Peroxid-Konzentrationen im erzeugten Harz, insbesondere von Peroxydicarbonaten, und/oder der Verwendung eines unerwünschten Initiators wie ACSP, von dem bekannt ist, dass er unter anderem zu unerwünschten Fischaugen im Harz führt. Es wird angenommen, dass eine hohe Restkonzentration an Peroxid, insbesondere an ACSP, mit einer schlechteren Wärmebeständigkeit des Harzes, in dem es enthalten ist, korreliert, was seinerseits mit einer Verfärbung des Harzes bei der Weiterverarbeitung assoziiert ist. Demgemäß ist ein anderes Verfahren erwünscht, das nicht an diesen Nachteilen leidet.

[0004] Auf ähnliche Weise offenbart EP-A-0 096 365, wie ein Peroxid während der Polymerisation in drei Teilen zugegeben wird. Wiederum wird von Schwierigkeiten bei der Kontrolle der anschließend erzeugten Wärme berichtet.

[0005] Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren, bei dem diese Probleme im Wesentlichen gelöst sind. Insbesondere haben wir gefunden, dass es durch die Auswahl des richtigen organischen Peroxids und der richtigen Dosierungsbedingungen möglich ist, eine Polymerisationsreaktion zu erhalten, bei der die Polymerisationswärme im Laufe der Zeit praktisch konstant ist, wodurch eine optimale Raum-Zeit-Ausbeute, eine sehr effiziente Verwendung von Peroxid, was zu hohen Polymerausbeuten, bezogen auf den Initiator, führt, sehr niedrige restliche Peroxid-Konzentrationen im Harz nach der Polymerisation, niedrige Grade an Fischaugen im Harz und sehr geringe Ablagerungen im Reaktor ermöglicht werden. Demgemäß wurde ein Harz mit verbesserten Eigenschaften der Wärmebeständigkeit und niedrigen Graden an Fischaugen erhalten, wobei die Polymerisationszeit verkürzt werden konnte.

[0006] Das neue Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass im Wesentlichen das gesamte organische Peroxid, das im Polymerisationsverfahren verwendet wird, eine Halbwertszeit von 0,05 h bis zu 1,0 h bei der Polymerisationstemperatur hat. Dies ermöglicht eine genaue Kontrolle der Polymerisationsgeschwindigkeit und der dazugehörigen Erzeugung von Polymerisationswärme durch die Regelung der Geschwindigkeit der Dosierung von Peroxid, was auch zu einer hohen Ausbeute an Harz mit niedrigen Konzentrationen an restlichem Peroxid und wenig Fischaugen führt.

[0007] Das erfindungsgemäße Verfahren ist zur Polymerisation von Monomermischungen, die Vinylchlorid-Monomer (VCM) enthalten, hervorragend geeignet. Vorzugsweise umfasst das erfindungsgemäße Verfahren die Polymerisation von Monomermischungen, die wenigstens 50 Gew.-% VCM umfassen, bezogen auf das Gewicht aller Monomere.

[0008] Comonomere, die verwendet werden können, sind vom herkömmlichen Typ und umfassen Vinylidenchlorid, Vinylacetat, Ethylen, Propylen, Acrylnitril, Styrol und (Meth)Acrylate. Noch mehr bevorzugt bestehen wenigstens 80 Gew.-% des (der) Monomers (Monomere), das (die) polymerisiert wird (werden), aus VCM, wobei bei dem am meisten bevorzugten Verfahren das Monomer im Wesentlichen aus VCM besteht. Wie im Fachgebiet bekannt ist, bestimmt die Polymerisationstemperatur solcher Verfahren in einem großen Ausmaß die Molmasse des resultierenden Harzes.

[0009] Im erfindungsgemäßen Verfahren können ein oder mehrere Peroxide verwendet werden, solange im Wesentlichen alle verwendete Peroxide die Anforderung an die Halbwertszeit erfüllen. Es sei darauf hingewiesen, dass in JP-A-07082304 auch ein Peroxid mit einer Halbwertszeit im Bereich von 0,05–1,0 h bei der Poly-

merisationstemperatur zudosiert wird. Gemäß dieser Literaturstelle wird von Beginn der Polymerisation an ein anderes, stabileres Peroxid verwendet. Dieses stabilere Peroxid erfüllt die Anforderung an die spezifizierte Halbwertszeit nicht, und wir haben beobachtet, dass das resultierende Harz einen inakzeptabel hohen Rückstand dieses Peroxids enthält und demgemäß an einer schlechten Wärmebeständigkeit leidet, was typischerweise in Form einer Verfärbung bei der Weiterverarbeitung des Harzes zu beobachten ist.

[0010] Bevorzugte Beispiele von Peroxiden, die im erfindungsgemäßen Verfahren zu verwenden sind, sind die folgenden:

- 1,1,3,3-Tetramethylbutylperoxymethoxyacetat für Polymerisationsreaktionen bei 35–50°C, vorzugsweise 40–45°C.
- Diisobutanoylperoxid, Bis(tert-butylperoxy)oxalat oder 2,2-Bis(2,2-dimethylpropanoylperoxy)-4-methylpentan für Polymerisationsreaktionen bei 40–65°C, vorzugsweise 45–60°C.
- 2-(2,2-Dimethylpropanoylperoxy)-2-(2-ethylhexanoylperoxy)-4-methylpentan oder 2,4,4-Trimethylpentyl-2-peroxyneodecanoat bei Polymerisationstemperaturen von 53–79°C, vorzugsweise 60–75°C, und
- tert-Amyl-, tert-Butylperoxyneodecanoat oder Peroxydicarbonate bei Polymerisationstemperaturen von 58–87°C, vorzugsweise 75–80°C.

[0011] Andere Peroxide können auch verwendet werden. Sie können in eine der oben erwähnten Kategorien auf der Grundlage von Halbwertszeiten von 0,05 und 1,0 h klassifiziert werden, wie mittels herkömmlicher Untersuchungen der thermischen Zersetzung in Monochlorbenzol bestimmt wird, wie im Fachgebiet wohlbekannt ist (siehe beispielsweise die Broschüre "Initiators for high polymers" mit dem Code 10737, erhältlich von Akzo Nobel). Wie oben erwähnt ist, erfordert das erfindungsgemäße Verfahren, dass im Wesentlichen das gesamte Peroxid bei einer Polymerisationstemperatur verwendet wird, bei der die Halbwertsdauer des Peroxids von 0,05 h bis 1,0 h beträgt. Noch mehr bevorzugt hat im Wesentlichen das gesamte verwendete Peroxid eine Halbwertszeit von 0,05 bis 0,8 h, sogar noch mehr bevorzugt von 0,08 bis 0,5 h, am meisten bevorzugt von 0,08 bis 0,35 h bei der Polymerisationstemperatur.

[0012] In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren, bei dem die Polymerisationsmischung bei einer Temperatur unterhalb der Reaktions-(Polymerisations-)Temperatur formuliert und anschließend erwärmt wird, wodurch die gewünschte Reaktionstemperatur erreicht wird. Bei einem solchen Kaltstartverfahren sind vorzugsweise wenigstens 10 Gew.-%, noch mehr bevorzugt 20 bis 40 Gew.-% des Peroxids, bezogen auf das Gesamtgewicht des während der Polymerisation verwendeten Peroxids, zu Beginn der Aufwärmphase vorhanden, wobei der Rest über einen Zeitraum von wenigstens 1, vorzugsweise 2 und noch mehr bevorzugt 2–4 h in Abhängigkeit von der Polymerisationsdauer zugegeben wird. Noch mehr bevorzugt wird der Rest des Peroxids zu demjenigen Zeitpunkt zugegeben, an dem die Temperatur der Reaktionsmischung auf die gewünschte Reaktionstemperatur geregelt ist. Die Verwendung einer kleinen Peroxidmenge zu Beginn ermöglicht ein schnelles Erwärmen und Starten der Polymerisation, weil dieses Peroxid sich bereits während des Erwärmens der Polymerisationsmischung (teilweise) zersetzt. Wenn die Polymerisationsmischung die Polymerisationstemperatur erreicht, kann der Rest des Peroxids der Mischung zudosiert werden, um die Polymerisationsgeschwindigkeit weiter zu regeln. Vorzugsweise ist die Dosierung kontinuierlich, weil dies die genaueste Regelung der Polymerisationsgeschwindigkeit und eine konstante Abgabe der Polymerisationswärme ermöglicht, wodurch die höchste Effizienz und Harzqualität gewährleistet sind. Die Dosierungsdauer von 1–6 h ermöglicht eine sehr effiziente Verwendung des Initiators. Durch die Verwendung solcher Dosierungsdauern wurden hohe Ausbeuten an qualitativ hochwertigem Polymer erreicht.

[0013] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird die Reaktionsmischung bei oder nahe der Polymerisationstemperatur formuliert. Bei diesem Verfahren, das unten als Warmstartverfahren bezeichnet wird, ist es nicht erforderlich, eine bestimmte Menge an Peroxid zu Beginn zuzugeben, während der Rest im Laufe der Zeit zudosiert wird. Auch bei diesem Warmstartverfahren kann es jedoch vorteilhaft sein, bis zu 20 Gew.-% des gesamten Peroxids unmittelbar nach der Bildung der Reaktionsmischung zuzugeben, wobei der Rest im Laufe der Zeit zudosiert wird. Auch bei diesem Warmstartverfahren sind vorzugsweise wenigstens 10 Gew.-% des gesamten Peroxids von dem Moment an vorhanden, an dem die Reaktionsmischung die gewünschte Reaktions-(Polymerisations-)Temperatur erreicht. Wenn diese Arbeitsweise verwendet wird, wird das erfindungsgemäße Peroxid vorzugsweise als letzter Bestandteil zugegeben. Diese Arbeitsweise ist besonders bevorzugt, wenn eine bestimmte Menge eines Polymerisationsinhibitors (einer Radikalfänger-Spezies) in der Reaktionsmischung vorhanden ist. Wenn ein solcher Radikalfänger vorhanden ist, beispielsweise, weil er mit dem Monomer eingeführt wird, in dem er typischerweise als Stabilisator verwendet wird, reagiert das anfänglich zudosierte Peroxid mit dem Fänger, wodurch ein verzögerter Beginn der Polymerisationsreaktion verhindert wird.

[0014] Die Menge an Peroxid, die in einem erfindungsgemäßen Verfahren zu verwenden ist, liegt innerhalb

des Bereichs, der üblicherweise in Polymerisationsverfahren verwendet wird. Typischerweise werden 0,01 bis 1 Gew.-% Peroxid, insbesondere 0,01–0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des (der) zu polymerisierenden Polymers (Polymere), verwendet.

[0015] Das Peroxid wird dem Reaktor in reiner Form oder vorzugsweise in Form einer verdünnten Lösung oder Dispersion zudosiert. Ein oder mehrere geeignete Lösungsmittel können zum Verdünnen des Peroxids verwendet werden. Vorzugsweise werden solche Lösungsmittel leicht während der Schritte der Aufarbeitung des Polymers nach dem Polymerisationsverfahren entfernt, oder sie sind von einer solchen Beschaffenheit, dass es akzeptabel ist, sie als Rückstand im fertigen Polymer zu belassen. Weiterhin beeinflussen solche Lösungsmittel die Wärmebeständigkeit des darin gelösten Peroxids vorzugsweise nicht nachteilig, wie durch ein Analysieren der Halbwertszeit-Temperatur des Peroxids in dem Lösungsmittel verifiziert werden kann. Ein Beispiel für ein geeignetes Lösungsmittel ist Isododecan. Wenn eine Peroxid-Dispersion zudosiert wird, kann die Dispersion entweder aus dem Peroxid selbst oder einer Lösung des Peroxids vorzugsweise in den geeigneten Lösungsmitteln bestehen. Vorzugsweise ist die Dispersion eine wässrige Dispersion. Vorzugsweise wird das Peroxid in einer Konzentration von 1 bis 50 Gew.-%, noch mehr bevorzugt 1,5 bis 25 Gew.-% und am meisten bevorzugt 2 bis 10 Gew.-% zudosiert. Die verdünnten Peroxidlösungen oder -dispersionen gewährleisten ein schnelles Vermischen des Peroxids mit der Polymerisationsmischung, was zu einer effizienteren Verwendung des Peroxids führt.

[0016] Das Polymerisationsverfahren kann entweder als Massenverfahren, bei dem die Reaktionsmischung hauptsächlich ein Monomer ist, oder als Suspensionsverfahren, bei dem die Reaktionsmischung typischerweise eine Suspension von Monomer in Wasser ist, oder als Emulsions- oder Mikroemulsionsverfahren, bei dem das Monomer typischerweise in Wasser emulgiert ist, durchgeführt werden. Bei diesen Verfahren müssen die üblichen Additive verwendet werden. Wenn das Monomer beispielsweise in Form einer Suspension in Wasser vorhanden ist, können die üblichen Additive wie (ein) Tensid(e), Schutzkolloid(e), Antifoulingmittel, pH-Wert-Puffer etc. vorhanden sein. In Abhängigkeit vom gewünschten Polymertyp kann jedes der oben erwähnten Verfahren bevorzugt sein. Das erfindungsgemäße Verfahren ist für Massen- und Suspensionsverfahren besonders geeignet.

[0017] Nach der Polymerisation wird das resultierende (Co)Polymer (oder Harz) aufgearbeitet, wie dies im Fachgebiet üblich ist. Polymere, die mittels einer erfindungsgemäßen Suspensionspolymerisation erhalten werden, werden beispielsweise den üblichen Trocknungs- und Siebungsschritten unterzogen. Das resultierende Harz ist vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass es weniger als 50 ppm restliches Peroxid, noch mehr bevorzugt weniger als 40 ppm und am meisten bevorzugt weniger als 25 ppm Peroxid unmittelbar nach einem einstündigen Trocknen bei 60°C und einem Sieben enthält. Es wurde gefunden, dass das Harz eine hervorragende Wärmebeständigkeit aufweist, wie mittels eines Metrastat®-Testofens PSD260 gemäß dem Verfahren ISO 182-2 (1990E) gemessen wurde. Die verbesserte Wärmebeständigkeit wurde dadurch bewiesen, dass das Harz sich kaum verfärbte, wenn es Schmelzverarbeitungsschritten beispielsweise zur Bildung von Formteilen unterzogen wurde.

Experimentelles

[0018] Bei einem standardmäßigen Suspensionspolymerisations-Experiment wurden ein 5-l-Büchi-Reaktor aus Edelstahl mit Temperaturregelung, der mit einer Umlenkfläche, einem Rührer mit drei Blättern, einem Druckwandler, einer VCM-Zufuhrleitung, einer Stickstoff-Spülleitung und einer Probenahmeleitung zum Entnehmen von Proben aus der Gasphase versehen war, wie folgt befüllt:

2600 g demineralisiertes Wasser

Puffer aus 1 g Na_2HPO_4 und 1 g NaH_2PO_4 (von Baker),

und mit Stickstoff unter einen Druck von 15 bar gesetzt. Wenn keine Undichtigkeiten beobachtet werden, wird der Reaktor evakuiert und dreimal mit jeweils 5 bar Stickstoff beaufschlagt, um praktisch die gesamte Luft zu entfernen. Wenn nicht das gesamte Peroxid zudosiert wird, wird die gewünschte Peroxidmenge zugegeben. Als nächstes wurde der Reaktor evakuiert und mit 675 g VCM von Akzo Nobel Salt & Basics und 3,4 g n-Butan von Praxair (zuerst mit dem VCM vermischt) befüllt, gefolgt von einem Erwärmen des Reaktors, so dass die Reaktionsmischung nach 1 h die gewünschte Polymerisationstemperatur erreicht hatte. 10 min nach Beginn des Erwärmens wurde eine Lösung von 1,0125 g Gohsenol KP-08 von Nippon Goshei in 100 g demineralisiertem Wasser zur Reaktionsmischung gegeben. Von diesem Moment an wurde der Umsatz überwacht, indem die Gasphase des Reaktors analysiert wurde, wie im Fachgebiet bekannt ist. Nach einem Druckabfall im Reaktor oder einer Reaktionsdauer von 7,5 h, je nachdem, was kürzer war, wurde die Polymerisation für eine weitere halbe Stunde fortgesetzt, und dann wurde der Reaktor auf 20–25°C abgekühlt, evakuiert und von praktisch dem gesamten verbliebenen VCM befreit. Das Polymer wurde nach einer Filtration, einem Waschen und einem

Trocknen (1 h bei 60°C unter Verwendung eines Wirbelbettes) erhalten.

[0019] Die verwendeten Peroxide, die zudosierte Menge und die Ergebnisse der Polymerisation sind in den folgenden Tabellen I–VII aufgeführt. Die Höhe des Wärmepeaks korreliert mit der maximalen Steigung der Umsatz/Zeit-Kurve. Je höher der Wärmepeak ist, desto mehr Wärme wird zu einem bestimmten Zeitpunkt erzeugt, und umso schwieriger ist es, die Temperatur der Reaktionsmischung zu regeln. Ein niedriger Wärmepeak zusammen mit hohen Polymerausbeuten ist bevorzugt, weil dann ein Optimum der Raum-Zeit-Ausbeute des Reaktors erreicht werden kann. Sofern nichts anderes aufgeführt ist, wird das Peroxid von Beginn des Aufwärmens an zudosiert.

Tabelle I

Beispiel	1	A
Initiator	2,4,4-Trimethylpentyl-2-peroxymethoxyacetat	
Halbwertszeit bei 42°C	0,21 h	
Menge	0,1 Gew.-%, bezogen auf VCM	
Dosierungsform	Verdünnt mit 100 g Isododecan	NR
Zugabe zu Beginn/zudosiert (Gewichtsverhältnis)	0/100	100/0
Dosierungsdauer (h)	3	NR
Polymerisationstemperatur (°C)	42	42
Höhe des Wärmepeaks	55	20
Polymerausbeute (%)	90	Zu gering (<< 90)

NR = nicht relevant

Tabelle II

Beispiel	2	3	B
Initiator	Diisobutanoylperoxid (Trigonox 187-C30 von Akzo Nobel)		
Halbwertszeit bei 57°C	0,1 h		
Menge	0,1 Gew.-%, bezogen auf VCM		
Dosierungsform	Verdünnt mit 100 g Isododecan		NR
Zugabe zu Beginn/zudosiert (Gewichtsverhältnis)	0/100	0/100	100/0
Dosierungsdauer (h)	2	4	NR
Polymerisationstemperatur (°C)	57	57	57
Höhe des Wärmepeaks	74	78	5
Polymerausbeute (%)	80	90	46

Tabelle III

Beispiel	4	5	C
Initiator	2,4,4-Trimethylpentyl-2-peroxyneodecanoat (Trigonox 423-C70 von Akzo Nobel)		
Halbwertszeit bei 72°C	0,13 h		
Menge	0,05 Gew.-%, bezogen auf VCM		
Dosierungsform	Verdünnt mit 100 g Isododecan		NR
Zugabe zu Beginn/ zudosiert (Gewichtsverhältnis)	0/100	0/100	100/0
Dosierungsdauer (h)	0,17	4	NR
Polymerisationstemperatur (°C)	72	72	72
Höhe des Wärmepeaks	39	45	25
Polymerausbeute (%)	68	83	40

Tabelle IV

Beispiel	6	D
Initiator	Bis(tert.-butylperoxy)oxalat	
Halbwertszeit bei 57°C	0,16 h	
Menge	0,075 Gew.-%, bezogen auf VCM	
Dosierungsform	Verdünnt mit 100 g Isododecan	NR
Zugabe zu Beginn/zudosiert (Gewichtsverhältnis)	0/100	100/0
Dosierungsdauer (h)	2	NR
Polymerisationstemperatur (°C)	57	57
Höhe des Wärmepeaks	75	18
Polymerausbeute (%)	79	Zu gering

Tabelle V

Beispiel	7	8	9	E
Initiator	tert-Butylperoxyneodecanoat (Trigonox 23-C75 von Akzo Nobel)			
Halbwertszeit bei 80°C	0,15 h			
Menge	0,05 Gew.-%, bezogen auf VCM			
Dosierungsform	Verdünnt mit 100 g Isododecan			NR
Zugabe zu Beginn/zudosiert (Gewichtsverhältnis)	0/100	0/100	0/100	100/0
Dosierungsdauer (h)	0,42	2	4	NR
Polymerisationstemperatur (°C)	80	80	80	80
Höhe des Wärmepeaks	29	67	57	43
Polymerausbeute (%)	58	77	87	66

[0020] Eine richtige Wahl der Dosierungsdauer beeinflusst klar die erreichbare Ausbeute. Weiterhin fiel auf,

dass bei diesen Versuchen, bei denen ein Fouling der Reaktoroberfläche unter anderem aufgrund der hohen Temperatur der Reaktorwandung typischerweise beträchtlich ist, in denjenigen Durchgängen, in denen Peroxid in 2 oder 4 h zudosiert wurde, ein geringeres Fouling beobachtet wurde.

Tabelle VI

Beispiel	10	
Initiator	2,2-Bis(2,2-dimethylpropanoylperoxy)-4-methylpentan	
Halbwertszeit bei 53°C	0,18 h	
Menge	0,12 Gew.-%, bezogen auf VCM	
Dosierungsform	Verdünnt mit 100 g Isododecan	NR
Zugabe zu Beginn/zudosiert (Gewichtsverhältnis)	42/58	
Dosierungsdauer (h)	1 h nach Beginn des Erwärmens in 2 h	
Polymerisationstemperatur (°C)	53	
Höhe des Wärmepeaks	39	
Polymerausbeute (%)	88	

Tabelle VII

Beispiel	11	F
Initiator	Trigonox 187-C30	Di-2-ethylhexylperoxydicarbonat (Trigonox EHP-C70) und Trigonox 187-C30
Halbwertszeit bei 57°C	0,1 h	3,1 h und 0,1 h
Menge	0,1 Gew.-%, bezogen auf VCM	0,06 Gew.-%, bezogen auf VCM
Dosierungsform	Verdünnt mit 100 g Isododecan	
Zugabe zu Beginn/zudosiert (Gewichtsverhältnis)	40/60	0,05 Gew.-% EHP zu Beginn 0,01 Gew.-% 187 zudosiert (83/17)
Dosierungsdauer (h)	15 min nach Beginn des Aufwärmens in 3 h	2,5 h nach Beginn des Aufwärmens in 1 h
Polymerisationstemperatur (°C)	57	57
Höhe des Wärmepeaks	34	45
Polymerausbeute (%)	81	90
Restliches Peroxid	< 32 ppm*	150 ppm**

*= im fertigen Harz, gemessen mittels indometrischer Titration von aktivem Sauerstoff, ausgedrückt als Trigonox 187, unmittelbar nach dem Trocknen und Sieben.

**= im fertigen Harz, gemessen mittels indometrischer Titration von aktivem Sauerstoff, ausgedrückt als Trigonox EHP unmittelbar nach dem Trocknen und Sieben.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Polymerisation von Vinylchlorid-Monomer und gegebenenfalls weiteren Monomeren unter Verwendung eines oder mehrerer organischer Peroxide, wobei wenigstens ein Teil des Peroxids der Polymerisationsmischung bei der Reaktionstemperatur zudosiert wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass im Wesentlichen das gesamte organische Peroxid, das im Polymerisationsverfahren verwendet wird, eine Halbwertszeit von 0,05 h bis 1,0 h bei der Polymerisationstemperatur hat, das (Co)Polymer auf der Grundlage von Vinylchlorid weniger als 50 Gew.-Teile restliches Peroxid, bezogen auf eine Million Gew.-Teile des (Co)Polymers, hat,

wenn unmittelbar nach der Polymerisation und dem Trocknen des (Co)Polymers für 1 h bei 60°C gemessen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das bei der Reaktionstemperatur zudosierte Peroxid kontinuierlich zudosiert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei entweder vor dem Erwärmen der Reaktionsmischung bis zur erwünschten Reaktionstemperatur, wie bei einem Kaltstart-Verfahren, oder wenn die Temperatur der Reaktionsmischung die Reaktionstemperatur aufweist, wie bei Warmstart-Verfahren, wenigstens 10 Gew.-% der Gesamtmenge des Initiators zu Beginn der Polymerisationsreaktion vorhanden sind.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei 10–40 Gew.-%, noch mehr bevorzugt 20–40 Gew.-% der Gesamtmenge an Peroxid zu Beginn des Polymerisationsverfahrens vorhanden sind.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–4, wobei das Peroxid oder der Rest des Peroxids während eines Zeitraums von wenigstens 1, vorzugsweise 2 und noch mehr bevorzugt 4 h bei der Reaktionstemperatur zudosiert wird.

6. (Co)Polymer auf der Grundlage von Vinylchlorid, erhältlich durch eines der Verfahren der Ansprüche 1–5 mit weniger als 50 Gew.-Teilen restlichem Peroxid, bezogen auf eine Million Gew.-Teile des (Co)Polymers, wenn unmittelbar nach der Polymerisation und nach dem Trocknen des (Co)Polymers für 1 h bei 60°C gemessen wird.

7. Verwendung eines Vinylchlorid-(Co)Polymers nach Anspruch 6 in einem Formgebungsverfahren, welches das Erwärmen des (Co)Polymers oberhalb seiner Schmelztemperatur einschließt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen