



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

ISSN 0433-6461

(11)

210 697

Int.Cl.³

3(51) C 08 J 3/12

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 J/ 2440 112

(22) 15.10.82

(44) 20.06.84

(71) VEB CHEMISCHE WERKE BUNA-SCHKOPAU, DD
(72) SCHIRGE, HARALD, DR. DIPL.-CHEM.; WIESEBACH, HEINZ, DIPL.-CHEM.; DD;

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYVINYLCHLORIDPULVERN

(57) Verfahren zur Herstellung von Polyvinylchloridpulvern, die zur Bereitung niedrigviskoser Plastisole bzw. Pasten geeignet sind, durch Mischen einer PVC-Suspensionspolymerisatdispersion, die durch einen Feststoffgehalt von 20 bis 40 Masse-%, eine Teilchengröße von 5 bis 60 μm mit einer Oberflächenbedeckung von mindestens 80 % mit bekannten makromolekularen Dispergatoren charakterisiert ist, mit diesem PVC-Emulsionspolymerisatlatex und/oder PVC-Mikrosuspensionslatex, der einen Feststoffgehalt von 30 bis 55 Masse-%, eine Teilchengröße von 0,03 bis 3 μm mit einer Oberflächenbedeckung von maximal 80 % mit ionischen und/oder nichtionischen Emulgatoren aufweist. Die Mischdispersion wird bei Trocknerausgangstemperaturen unter 343 K in bekannter Weise durch Sprühtrocknung aufgearbeitet.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Polyvinylchloridpulvern

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Polyvinylchloridpulvern, die zur Bereitung niedrigviskoser Plastisole bzw. Pasten geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Polyvinylchloridpulver, die zur Bereitung von Plastisolen bzw. Pasten geeignet sind, werden überwiegend aus Emulsions- bzw. Mikrosuspensionspolymerisaten des Vinylchlorids hergestellt.

Es ist aber auch bekannt, Polyvinylchloridpulver, die zur Bereitung von Plastisolen bzw. Pasten verwendet werden sollen, herzustellen, indem durch Emulsions- oder Mikrosuspensionspolymerisation hergestelltes Polyvinylchloridpulver mit durch Suspensionspolymerisation hergestelltem PVC-Pulver, das auf Grund der Teilchengröße für sich allein zur Plastisolbereitung nicht geeignet ist, abgemischt wird.

So ist es bekannt, PVC, das durch Emulsionspolymerisation hergestellt wurde, mit PVC, das durch Suspensionspolymerisation hergestellt wurde und eine Teilchengröße zwischen 10 und 115 μm aufweist, abzumischen (US-PS 3 772 237, DE-OS 2 127 654, DE-OS 1 694 132).

Es ist weiterhin bekannt, Emulsions-PVC und Suspensions-PVC in bestimmten Mengenverhältnissen zu mischen (PO-PS 74 633).

Es ist außerdem bekannt, PVC-Pulver zur Bereitung niedrigviskoser Pasten einzusetzen, die erhalten werden, indem Emulsionspolymerisatlatices feingemahlendes Suspensionspolymerisatpulver zugemischt und die Mischung mittels Sprühtrocknung aufgearbeitet wird (DD-PS 101 171).

Die genannten Verfahren ermöglichen die Herstellung von PVC-Pulvern, die zur Bereitung niedrigviskoser Plastisole bzw. Pasten geeignet sind. Die erreichbaren Pastenviskositäten liegen unter denen von reinem Emulsions-PVC.

Der Nachteil der aufgeführten Verfahren besteht darin, daß entweder ein aufwendiger Mischprozeß als zusätzliche Verfahrensstufe notwendig ist oder weitere zusätzliche technische Maßnahmen notwendig sind. So bilden sich beim Zumischen von PVC-S-Pulver zu Emulsionspolymerisatlatices Agglomerate, die die Einstellung vorgegebener Pasteneigenschaften unmöglich machen. Außerdem treten bei diesem Prozeß Verklumpungen auf, die zu einem hohen Grobgutanteil im aufgearbeiteten Pulver führen, wodurch die Verarbeitbarkeit der Plastisole beeinträchtigt wird, wenn nicht durch zusätzlichen technischen Aufwand der Grobgutanteil vermindert bzw. beseitigt wird. Die Plastisole sind inhomogen und weisen dilatantes Fließverhalten auf. Ein wesentlicher Nachteil besteht jedoch darin, daß die erhaltenen Polymermassen verschlechterte mechanische Kennwerte aufweisen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Herstellung von PVC-Pulvern, die aus PVC-E und/oder PVC-MS und PVC-S bestehen und zur Bereitung von Plastisolen bzw. Pasten mit erniedrigter Viskosität geeignet sind.

Wesen der Erfindung

- Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyvinylchloridpulvern zu entwickeln, die nach dem Prinzip der Zerstäubungstrocknung erhalten werden und zur Bereitung von niedrigviskosen Plastisolen bzw. Pasten geeignet sind.

- Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, indem eine PVC-Suspensionspolymerisatdispersion mit einem Feststoffgehalt von 20 bis 40 Masse-% und einer Teilchengröße von 5 bis 60 μm , wobei die Oberfläche der Teilchen zu mindestens 80 % mit bekannten makromolekularen Dispergatoren bedeckt ist, mit einem Emulsionspolymerisatlatex und/oder Mikrosuspensionspolymerisatlatex, der einen Feststoffgehalt von 30 bis 55 Masse-% besitzt und eine Teilchengröße von 0,03 bis 3 μm aufweist, wobei die Oberfläche der Teilchen maximal bis zu 80 % mit ionischen und/oder nichtionischen Emulgatoren bedeckt ist, gemischt und bei einer Trocknerausgangstemperatur unter 343 K in bekannter Weise mittels Sprühtrocknung aufgearbeitet wird.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Nach den Prinzipien der Mikrosuspensionspolymerisation wurde ein Polyvinylchloridlatex hergestellt.

Dieser Latex hatte einen Polymeranteil von 41,2 %. Die Menge an Emulgator (z. B. Alkylsulfonat) betrug 0,69 % bezogen auf Polyvinylchlorid. Die Auszählung elektronenmikroskopischer Aufnahmen ergab eine mittlere Teilchengröße von 1,4 μm .

Durch Titration mit Seifenlösung nach B. Jacobi (Angew. Chemie 64 (1952) 539) wurde ermittelt, daß die Oberfläche der Polymerteilchen zu 76,4 % mit oberflächenaktiver Substanz bedeckt war. Der Latex wurde sprühgetrocknet, wobei die Trocknereintrittstemperatur 402 K und die Trockneraustrittstemperatur 327 K betrugen.

Aus 60 Teilen des so erhaltenen Polyvinylchloridpulvers aus 40 Teilen Dioktylphthalat wurde gemäß TGL 28 475 ein Plastisol angerührt und die Viskosität dieses Plastisols bestimmt. Ergänzend dazu erfolgten Viskositätsmessungen mit einem Kapillarviskosimeter.

Schergefälle (s^{-1})	Viskosität (Pas)
1	2,0
5	2,1
10	2,3
50	2,5
100	3,0
500	4,0
1000	3,1
5000	2,2

Das Plastisol zeigt eine für diese Produkte typische Viskosität bei geringerer Scherbeanspruchung ausgeprägte Dilatanz und ein deutliches Viskositätsmaximum im Bereich hoher Scherbeanspruchung.

Beispiel 2

Nach den Prinzipien der Suspensionspolymerisation wurde eine Polyvinylchlorid-Dispersion hergestellt.

Diese Dispersion hatte einen Polymeranteil von 36,1 %. Die Menge an Dispergator (z. B. Na-salz des Styren/Maleinsäureanhydrid-Copolymeren) betrug 0,85 % bezogen auf Polyvinylchlorid. Die Auswertung elektronenmikroskopischer Aufnahmen ergab eine mittlere Teilchengröße von $37 \mu\text{m}$ und eine gewichtsspezifische Oberfläche von $0,16 \text{ m}^2/\text{g}$. Der eingesetzte Dispergator bedeckt $7,1 \text{ m}^2/\text{g}$ Dispergator. Daraus errechnet sich, daß die vorhandene Teilchenoberfläche praktisch vollständig bedeckt ist.

Der Polymeranteil der Dispersion wurde abzentrifugiert und bei Zimmertemperatur getrocknet. Aus 18 Teilen des so hergestellten Polyvinylchloridpulvers, 42 Teilen Polyvinylchloridpulver gemäß Beispiel 1 und 40 Teilen Dioktylphthalat analog Beispiel 1 wurde ein Plastisol hergestellt und die Viskosität des Plastisols bestimmt.

Schergefälle (s^{-1})	Viskosität (Pas)
1	0,8
5	1,0
10	1,4
50	2,0
100	2,5
500	2,9
1000	2,6
5000	2,2

Gegenüber Beispiel 1 sind die Viskositäten deutlich niedriger. Das Fließverhalten des Plastisols ist weitgehend dilatant. Bei Lagern des Plastisols ist bereits nach 24 Stunden ein deutlicher Bodensatz entstanden.

Beispiel 3

1,1 kg des in Beispiel 1 beschriebenen Latex wird mit 0,54 kg der Dispersion des Beispiels 2 in einem mit Ankerrührer versehenen 3-l-Rührgefäß gemischt.

Die Mischung wird sprühgetrocknet, wobei die Trockner-eintrittstemperatur 407 K und die Trockneraustritts-temperatur 328 K betrugen.

Aus 60 Teilen des so hergestellten Polyvinylchlorid und 40 Teilen Dioktylphthalat wurde analog Beispiel 1 ein Plastisol angerührt und die Viskosität dieses Plastisols bestimmt.

Schergefälle (s^{-1})	Viskosität (Pas)
1	1,5
5	1,3
10	1,2
50	1,2
100	1,2
500	1,2
1000	1,3
5000	1,2

Das Plastisol hat niedrige Viskositäten bei nahezu newtonschen Fließverhalten. Nach 24-stündiger Lagerung des Plastisols war kein Bodensatz feststellbar.

Nach 7-tägiger Lagerung war der Bodensatz so gering, daß er für die Pastenverarbeitung bedeutungslos war.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von Polyvinylchloridpulvern, die zur Bereitung niedrigviskoser Plastisole bzw. Pasten geeignet sind, gekennzeichnet dadurch, daß eine PVC-Suspensionspolymerisatdispersion mit einem Feststoffgehalt von 20 bis 40 Masse-% und einer Teilchengröße von 5 bis 60 μm , wobei die Oberfläche der Teilchen zu mindestens 80 % mit bekannten makromolekularen Dispergatoren bedeckt ist, mit einem PVC-Emulsionspolymerisatlatex und/oder Mikrosuspensionspolymerisatlatex, der einen Feststoffgehalt von 30 bis 55 Masse-% besitzt und eine Teilchengröße von 0,03 bis 3 μm aufweist, wobei die Oberfläche der Teilchen maximal bis zu 80 % mit ionischen und/oder nichtionischen Emulgatoren bedeckt ist, gemischt und bei einer Trocknerausgangstemperatur unter 343 K in bekannter Weise durch Sprühtrocknung aufgearbeitet wird.