



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) **Wirtschaftspatent**

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1
Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **202 880 B 1**

4(51) **C 08 F 14/06**
C 08 F 2/16

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 08 F / 231 692 0	(22)	13.07.81	(45)	15.07.87
				(44)	05.10.83

(71)	VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD
(72)	Schirge, Harald, Dr. Dipl.-Chem.; Schlegel, Roland, Dipl.-Chem.; Tippelt, Bernhard, Dipl.-Ing.; Kiesel, Volker, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54)	Verfahren zur Verteilung von Vinylchlorid in Wasser
------	---

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Verteilung von Vinylchlorid in Wasser zum Zwecke der Polymerisation unter Verwendung bekannter Emulgatorkombinationen in Mengen von 0,2 bis 3,0 Ma.-%, bekannten makromolekularen Dispergatorkombinationen in Mengen von 0,02 bis 0,2 Ma.-% bezogen auf die eingesetzte Vinylchloridmenge sowie bekannten Initiatorsystemen, **gekennzeichnet dadurch**, daß eine VC-Wasser-Mischung, die VC in Form von Tröpfchen mit einer Größe von 10 bis 100 nm enthält, einer aus mehreren Stufen bestehenden Homogenisierstrecke zugeführt wird, wobei der Anfangsdruck von 2,0 bis 30 MPa an jedem nachfolgenden Düsenaustritt auf 10 bis 50% verringert wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Homogenisator ein System hintereinandergeschalteter Ringspalte verwendet wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Homogenisator ein System hintereinandergeschalteter Düsen verwendet wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, 2 oder 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Druck an jedem nachfolgenden Düsenaustritt auf 20 bis 30% verringert wird.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Hilfsmittel zur Stabilisierung der VC-Tröpfchen in der wäßrigen Phase Stabilisatoren in einer Menge unterhalb der kritischen Micellkonzentration vorgelegt werden, wobei die restlichen Mengen an oberflächenaktiven Polymerisationshilfsstoffen im Bereich der ersten bzw. aller Stufen der Homogenisierstrecke zudosiert werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verteilung von Vinylchlorid in Wasser zum Zwecke der Polymerisation unter Verwendung bekannter Emulgatorkombinationen in Mengen von 0,2 bis 3,0 Ma.-%, bekannten makromolekularen Dispergatorkombinationen in Mengen von 0,02 bis 0,2 Ma.-%, bezogen auf die eingesetzte Vinylchloridmenge sowie bekannten Initiatorsystemen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es sind Verfahren zur Polymerisation von Vinylchlorid bekannt, die die stabile Verteilung von Vinylchlorid in Wasser erfordern. Zu diesem Zweck wird das Vinylchlorid (VC) mittels Rühren unter Verwendung von Emulgatoren oder Dispergatoren in der wäßrigen Phase verteilt. Es ist auch bekannt, zur Verteilung des VC in der wäßrigen Phase Düsen bzw. Düsensysteme zu verwenden. Da die Tröpfchengrößen des VC und damit die daraus gebildeten PVC-Teilchen die anwendungstechnischen Eigenschaften mitbestimmen, sind diese von großer Bedeutung für die VC-Polymerisation. So ist bekannt, zur Herstellung von Polyvinylchlorid, das zur Bereitung von Plastisolen geeignet ist, alle für die Polymerisation benötigten Eisatzstoffe über eine Düse in den Reaktor, der die wäßrige Phase enthält, einzufahren (DE-OS 1795371).

Es ist auch bekannt, die Reaktionsmischung mit einer Pumpe solange im Kreislauf zu fahren, bis eine ausreichende Verteilung des VC in der wäßrigen Phase erreicht ist (BE-PS 561492).

Beide Verfahren haben den Nachteil, daß die Verteilung des VC in der wäßrigen Phase nur mit einer kurzzeitigen Stabilität der VC-Wasser-Mischung möglich ist. Das sich an der Oberfläche absetzende VC muß abgezogen werden, wobei technische Probleme und Verluste an VC auftreten.

Bekannt ist auch, Homogenisatoren des Typs Manton-Gaulin mit ein oder zwei Stufen einzusetzen (DE-OS 2628665).

Der Nachteil dieser Verfahren besteht darin, daß die dabei verwendeten Ringspalte das maximale Phasenverhältnis VC:H₂O auf Werte < 40% begrenzen. Dies hat Auswirkungen auf die Ökonomie des Verfahrens, wobei als weiterer Nachteil hinzukommt, daß in erheblichem Maße VC-Tröpfchen mit einem Durchmesser > 3 µm entstehen.

Ebenso ist bekannt, durch eine entsprechende Voremulgierung der gesamten Ansatzmischung mit geeigneten Rührsystemen und nachgeschaltete 1stufige herkömmliche Homogenisatoren z.B. vom Typ Manton-Gaulin eine stabile Emulsion herzustellen (OS 2920987, Japan Kokai: 79163983). Der dadurch bedingte technologische Mehraufwand bewirkt zwar eine gleichmäßige und sichere Fahrweise der Homogenisatoren, kann aber deren genannte Nachteile (begrenzter Feststoffgehalt, zu großer Anteil von Teilchen > 3 µm) nicht beheben. Nach dem Stand der Technik gelingt es nicht, konzentrierte VC/Wasser-Gemische unter Einhaltung einer VC-Tröpfchengröße im Bereich von 0,1 bis 3 µm herzustellen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Herstellung von wäßrigen VC-Emulsionen mit Monomeranteilen ≤ 60% zur Gewinnung von Polymeren mit verbesserten anwendungstechnischen Eigenschaften.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verteilung von Vinylchlorid in Wasser unter Verwendung einer mehrstufigen Homogenisierstrecke zu entwickeln, wobei stabile Emulsionen entstehen, die zur Gewinnung von Polymeren geeignet sind, die zur Plastisolen verarbeitet werden und ein verbessertes Fließverhalten ergeben.

Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, indem eine VC-Wasser-Mischung, die VC in Form von Tropfchen einer Größe von 10 bis 100 μm enthält, einer aus mehreren Stufen bestehenden Homogenisierstrecke zugeführt wird, wobei der Anfangsdruck von 2 bis 30 MPa an jedem nachfolgenden Dusenaustritt auf 10 bis 50%, vorzugsweise 20 bis 30%, verringert wird, als Homogenisator ein System hintereinander geschalteter Ringspalte oder Dusen verwendet wird, als Homogenisator ein System hintereinander geschalteter Ringspalte oder Dusen verwendet wird, wobei als Hilfsmittel zur Stabilisierung der VC-Tropfchen in der wäßrigen Phase Stabilisatoren in einer Menge unterhalb der kritischen Micellkonzentration vorgelegt werden und die restlichen Mengen an oberflächenaktiven Polymerisationshilfsstoffen im Bereich der ersten bzw. aller Stufen der Homogenisierstrecke zudosiert werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel Stand der Technik)

In einem 10 m³-Druckkessel mit Impellerrührer und Stromstorer werden 130 Teile Wasser, 1,5 Teile Alkylsulfonat, 0,1 Teile Dilauroylperoxid und 0,03 Teile Dicetylperoxidcarbonat gegeben. Nach dem Spülen mit Stickstoff werden 100 Teile VC zudosiert und bei 110 Upm 30 Minuten gerührt. Anschließend wird das Gemisch einem Homogenisator vom Typ Manton-Gaulin zugeführt, wobei die zwei Druckstufen auf Drücke von 22 bzw. 3,5 MPa eingestellt werden. Das Gemisch wird direkt in den Polymerisationskessel gefahren und bei 52°C auspolymerisiert. Es wird ein Produkt erhalten, das 2 Ma -% der Teilchen < 0,1 μm und 10 Ma -% der Teilchen > 3 μm enthält. Im Gemisch mit DOP im Verhältnis PVC : DOP = 3 : 2 ergibt sich eine Viskosität im Rheotest II bei $D = 0,33 \text{ s}^{-1}$ von 9200 mPas, bei $D = 48,6 \text{ s}^{-1}$ von 3100 mPas.

Beispiel 2

In einem 10 m³-Druckkessel mit Impellerrührer und Stromstorer werden 100 Teile Wasser, 1,0 Teile Alkylsulfonat, 0,1 Teile Dilauroylperoxid und 0,03 Teile Dicetylperoxidcarbonat gegeben. Nach dem Spülen mit Stickstoff werden 100 Teile VC zudosiert und bei 110 Upm 30 Minuten dispergiert. Der Druck im Kessel beträgt 0,8 MPa. Anschließend wird das Gemisch einer Pumpe mit folgenden Parametern zugeführt:

Fördermenge 30 m³/h

Förderhöhe 231 m

In der nachfolgenden Rohrleitung befinden sich eine Platte mit 80 Dusen folgender Dimensionierung:

Durchmesser des engsten Spaltes 0,8 mm

Durchmesser des Turbulenzraumes 1,6 mm

Länge des Turbulenzraumes 3,2 mm

Material V₂A mit einer Rautiefe von 5 μm und anschließend in einem Abstand von ca. 50 mm von der ersten Dusenplatte eine zweite Platte mit einer Duse folgender Auslegung:

Durchmesser des engsten Spaltes 9,5 mm

Durchmesser des Turbulenzraumes 18 mm

Länge des Turbulenzraumes 38 mm

Material V₂A mit einer Rautiefe von 5 μm

Damit erfolgt ein Druckabbau an der 1. Dusenplatte um 2,4 MPa, an der 2. Dusenplatte um 0,6 MPa. Nach Durchlauf durch das Dusensystem wird das Gemisch in den Polymerisationskessel gefahren und bei 52°C gemäß DD-PS 202880 polymerisiert. Es wird ein Produkt erhalten mit 0,01 Ma -% der Teilchen < 0,1 μm und 0,1 Ma -% > 3 μm . Eine Paste aus PVC und DOP im Verhältnis PVC : DOP = 3 : 2 ergibt eine Viskosität im Rheotest II bei $D = 0,33 \text{ s}^{-1}$ von 1200 mPas, bei $D = 48,6 \text{ s}^{-1}$ von 2420 mPas.

Beispiel 3

In einem 10 m³-Druckkessel mit Impellerrührer und Stromstorer werden 100 Teile Wasser, 1,0 Teile Alkylsulfonat, 0,1 Teile Dilauroylperoxid und 0,03 Teile Dicetylperoxidcarbonat gegeben. Nach dem Spülen mit Stickstoff werden 100 Teile VC zudosiert und bei 110 Upm 30 Minuten dispergiert. Anschließend wird das Gemisch einem Homogenisator zugeführt, der mit Ringspalt ausgerüstet und auf 6 MPa eingestellt ist. In der Rohrleitung nach dem Homogenisator befinden sich 3 Dusen gemäß Beispiel 2 mit unetstiger Erweiterung mit Dusendurchmessern, die die Druckeinstellung auf 2,0, 0,4 und 0,1 MPa gestattet. Nachdem das Gemisch das gesamte Dusensystem durchfahren hat, gelangt es in den Polymerisationskessel und wird bei 52°C auspolymerisiert. Es wird ein Produkt erhalten und mit 1,5 Ma -% < 0,1 μm und 0,1 Ma -% > 3 μm . Eine Paste analog Beispiel 1 ergibt bei $D = 0,33 \text{ s}^{-1}$ eine Viskosität von 6400 mPas, bei $D = 48,6 \text{ s}^{-1}$ von 2900 mPas.

Beispiel 4

Der Druckkessel wird analog Beispiel 2 befüllt, jedoch werden zunächst nur 0,02 Teile Alkylsulfonat vorgelegt. Nach dem Rühren analog Beispiel 3 wird das Gemisch dem Homogenisator zugeführt. Unmittelbar hinter dem Ringspalt sowie in die Räume der unetstigen Erweiterung der Dusen sind Zulaufe von Kapillarleitungen, über die während der gesamten Zeit der Emulgierung die restlichen 0,48 Teile Alkylsulfonat mittels Dosierpumpe zudosiert werden. Das in den Polymerisationskessel gefahrene Gemisch wird bei 52°C polymerisiert. Es wird ein Produkt erhalten mit 0,01 Ma -% < 0,1 μm und 0,1 Ma -% > 3 μm . Eine Paste analog Beispiel 1 ergibt bei $D = 0,33 \text{ s}^{-1}$ eine Viskosität von 1400 mPas und bei $D = 48,6 \text{ s}^{-1}$ von 2300 mPas.

Beispiel 5

Über Dosierpumpen werden kontinuierliche folgende Produktströme gefördert:

VC und Wasser im Verhältnis 1:1, Alkylsulfonat 0,02%, bezogen auf VC.

In den VC-Strom werden mittels Schraubenpumpe 40%ige Initiator-Dispersionen zudosiert, wobei die Mengen 0,1% Dilauroylperoxid und 0,03% Dicetylperoxidcarbonat jeweils auf VC bezogen betragen. Der den Initiator enthaltende VC-Strom und der Wasserstrom vereinigen sich in einer Düse, in die der Emulgator zudosiert wird, derart, daß sich VC-Tropfen von $\sim 50 \mu\text{m}$ bilden. Dieses Gemisch wird kontinuierlich dem Homogenisator zugeführt, der mit den drei nachgeschalteten Düsen gemäß Beispiel 2 sowie weiterem Emulgatorzusatz analog Beispiel 4 betrieben wird. Das Gemisch wird direkt in den Polymerisationskessel gefahren oder kann auch kontinuierlich in ein Reservoir gedrückt werden, aus dem je nach Bedarf die Pm-Kessel beschickt werden.

Die bei 52°C auspolymerisierte Mischung enthält $< 0,1 \text{ Ma.-%} < 0,1 \mu\text{m}$ -Teilchen und $0,1 \text{ Ma.-%} > 3 \mu\text{m}$. Eine Paste analog Beispiel 1 ergibt bei $D = 0,33 \text{ s}^{-1}$ eine Viskosität von 1900 mPas, bei $D = 48,6 \text{ s}^{-1}$ von 2400 mPas.