



(10) **DE 697 01 855 T3** 2012.04.19

(12) **Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 876 410 B2**  
(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 01 855.5**  
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP97/00164**  
(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 90 1036.0**  
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1997/027229**  
(86) PCT-Anmeldetag: **10.01.1997**  
(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **31.07.1997**  
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.11.1998**  
(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **03.05.2000**  
(97) Veröffentlichungstag  
des geänderten Patents beim EPA: **17.08.2011**  
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.04.2012**

(51) Int Cl.: **C08F 14/06** (2006.01)  
**C07C 409/34** (2006.01)

**Patentschrift wurde im Einspruchsverfahren geändert**

(30) Unionspriorität:  
**9600070**                      **25.01.1996**    **BE**

(73) Patentinhaber:  
**Solvay S.A., Brüssel/Bruxelles, BE**

(74) Vertreter:  
**derzeit kein Vertreter bestellt**

(84) Benannte Vertragsanstalten:  
**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,  
NL, PT, SE**

(72) Erfinder:  
**BODART, Vincent, B-5001 Namur, BE**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur wässrigen Suspensionspolymerisation von Vinyl Chlorid mittels  
Dialkylperoxidcarbonate in Lösung und Verfahren zur Herstellung einer Lösung aus  
Dialkylperoxydicarbonat**

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 in wässriger Suspension von Vinylchlorid mittels Dialkylperoxydicarbonaten. Sie betrifft spezieller ein solches Verfahren, bei dem Dialkylperoxydicarbonate mit kurzen Alkylketten in Form einer Lösung verwendet werden. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer Lösung von Dialkylperoxydicarbonat mit kurzen Alkylketten.

**[0002]** Es ist bekannt, zu Dialkylperoxydicarbonaten zu greifen, um die Polymerisation in wässriger Suspension von Vinylchlorid zu initiieren. Die Dialkylperoxydicarbonate mit kurzen Alkylketten, wie die Diethyl- und Diisopropylperoxydicarbonate, stellen wegen der Tatsache ihrer bei den üblichen Temperaturen der Polymerisation des Vinylchlorids hohen Aktivität besonders geschätzte Initiatoren dar. Sie weisen jedoch den Nachteil auf, instabil zu sein, so daß ihre Lagerung in reinem Zustand sehr ernsthafte Gefahren aufweist.

**[0003]** Um diesen Nachteil zu beheben, wurde bereits vorgeschlagen, diese Peroxydicarbonate im Polymerisationsreaktor („in situ“) herzustellen, beispielsweise durch Umsetzen von in Vinylchlorid gelöstem Alkylhalogenformiat mit einer in alkalischem Wasser gelösten Peroxyverbindung, wie Wasserstoffperoxid. Dieses Verfahren zur „in situ“ Herstellung des Initiators ermöglicht keine Automatisierung der Beschickung der Polymerisationsreaktoren mit Initiator. Außerdem mangelt es ihm an Reproduzierbarkeit (Mangel an Genauigkeit bei den tatsächlich bei der Polymerisation eingesetzten Mengen an Initiator) und an Produktivität (Notwendigkeit, jedem Polymerisationszyklus die „in situ“-Synthese des Initiators vorausgehen zu lassen).

**[0004]** Es wurde auch schon vorgeschlagen, die notwendige genaue Menge an Dialkylperoxydicarbonat außerhalb des Polymerisationsreaktors („ex situ“) und unmittelbar vor der Polymerisation herzustellen.

**[0005]** Diese Herstellung erfolgt durch Reaktion eines Alkylhalogenformiat mit einer Peroxyverbindung in Gegenwart von Wasser und einem flüchtigen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, das vorzugsweise eine Siedetemperatur niedriger als 100°C hat, wie Pentan oder Hexan. Die so erhaltene Initiatorlösung wird dann in toto (organische Phase und wässrige Phase) in den Polymerisationsreaktor zugeführt, der anschließend im Hinblick auf die Polymerisation befüllt wird (britisches Patent 1 484 675 im Namen von SOLVAY & Cie). Dieses Verfahren ermöglicht die Automatisierung der Beschickung der Reaktoren mit Initiator, erfordert aber immer noch die Herstellung der ausreichenden, genauen Menge an Initiator unmittelbar vor der Polymerisation. Außerdem ermöglicht es (auch) keine zeitversetzte Zuführung der Dialkylperoxydicarbonate, eine interessante Technik beispielsweise für die Verbesserung der Polymerisationskinetik. Zudem erzeugt es genauso wie das vorhergenannte Verfahren zur „in situ“-Herstellung Vinylchloridpolymere, die nach Umwandlung zu Endprodukten führen, die zahlreiche Fischaugen („fish-eyes“) enthalten.

**[0006]** Die britische Patentanmeldung 2 022 104 und die französische Patentanmeldung 2 352 839 erwähnen Verfahren zur Polymerisation in wässriger Suspension von Vinylchlorid mittels Dialkylperoxydicarbonaten mit kurzen Alkylketten in Gegenwart eines Weichmachers bzw. eines Esters eines höheren Alkohols einer zwei-basisigen Säure.

**[0007]** Das amerikanische Patent 3 950 375 verbreitet ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Dialkylperoxydicarbonaten in reinem Zustand durch Zentrifugieren der wässrigen Reaktionsphase.

**[0008]** Das amerikanische Patent 3 377 373 beschreibt ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung einer Lösung von Diisopropylperoxydicarbonat in Tetrachlorkohlenstoff.

**[0009]** Die vorliegende Erfindung hat zum Ziel, ein Verfahren zur Polymerisation in wässriger Suspension von Vinylchlorid mittels Dialkylperoxydicarbonaten mit kurzen Alkylketten zu liefern, das keinen der vorhergenannten Nachteile aufweist. Es hat auch zum Ziel, ein verbessertes Verfahren für die Herstellung einer Dialkylperoxydicarbonatlösung, die für die Durchführung der Polymerisation in wässriger Suspension von Vinylchlorid besonders geeignet ist, zu liefern.

**[0010]** Zu diesem Zweck betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Polymerisation in wässriger Suspension von Vinylchlorid mittels Dialkylperoxydicarbonaten mit kurzen Alkylketten, dadurch gekennzeichnet, daß das Dialkylperoxydicarbonat in Form einer Lösung in einem flüssigen und in Wasser unlöslichen Dialkylalkandicarboxylat verwendet wird.

**[0011]** Die gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendete Lösung von Dialkylperoxydicarbonat mit kurzen Alkylketten besteht im wesentlichen aus Dialkylperoxydicarbonat und Lösungsmittel (Dialkylalkandicarboxylat). Sie ist also frei von anderen Bestandteilen der Polymerisation, wie beispielsweise Monomer.

**[0012]** Unter flüssigem und in Wasser unlöslichem Dialkylalkandicarboxylat (im folgenden kurz mit dem Wort „Ester“ bezeichnet) sollen die unter Normalbedingungen, d. h. bei Umgebungstemperatur und unter Atmosphärendruck, flüssigen und in Wasser unlöslichen Ester bezeichnet werden. Unter in Wasser unlöslich versteht man speziell eine Wasserlöslichkeit bei Umgebungstemperatur von kleiner 0,5 g/l. Vorzugsweise übersteigt die Wasserlöslichkeit der Ester, die bei dem Verfahren der Erfindung als Lösungsmittel für das Peroxydicarbonat dienen, 0,3 g/l nicht.

**[0013]** Die bei dem Verfahren der Erfindung verwendeten flüssigen und in Wasser unlöslichen Ester weisen im allgemeinen Siedetemperaturen (unter Normalbedingungen) weit höher als 100°C auf. Meistens liegen sie höher als 150°C.

**[0014]** Als Beispiele für verwendbare Ester kann man die wie oben definierten flüssigen und in Wasser unlöslichen Ester nennen, die von C<sub>4</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkan-dicarbonsäuren und C<sub>2</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkanolen (geradkettige oder verzweigte, gesättigte, aliphatische Alkohole) abgeleitet sind. Unter diesen kann man beispielsweise die Diethyl- und Dibutylbutandicarboxylate (Succinate), die Diethyl-Dipropyl-, Dibutyl-Diisobutyl- und Diethylhexylhexandicarboxylate (Adipate), die Diethyl- und Dibutyl-octandicarboxylate (Suberate) und die Dibutyl-, Diethylbutyl- und Diethylhexyl-decandicarboxylate (Sebacate) nennen.

**[0015]** Ester, die sich für die Durchführung des Verfahrens der Erfindung gut eignen, sind die von C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkandicarbonsäuren und C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkanolen abgeleiteten Alkandicarboxylate. Ganz besonders bevorzugte Ester sind unter den Hexan-dicarboxylaten (Adipate), die von Adipinsäure und C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkanolen abgeleitet sind, ausgewählt. Ein bei dem Verfahren der Erfindung ganz besonders bevorzugter Ester ist Diethylhexyladipat.

**[0016]** Die Dialkylperoxydicarbonatkonzentration der bei dem erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahren verwendeten Lösungen beträgt im allgemeinen etwa 15 bis 40 Gew.-%. Die Verwendung von verdünnten Peroxydicarbonatlösungen, beispielsweise von Lösungen, die etwa 10 Gew.-% (oder weniger) Dialkylperoxydicarbonat enthalten, weisen die Gefahr auf, zu Vinylchloridpolymeren zu führen, bei denen die Glasübergangstemperatur und somit die Hitzebeständigkeit vermindert ist. Im allgemeinen werden etwa 40 Gew.-% nicht überschritten, denn eine zu hohe Konzentration vermindert die Genauigkeit der Dosierung bei der Beschickung des Reaktors mit Initiator. Gute Ergebnisse werden mit Lösungen erhalten, deren Konzentration an Dialkylperoxydicarbonat etwa 25 bis 35 Gew.-% beträgt.

**[0017]** Die Lösungen von Dialkylperoxydicarbonaten mit kurzen Alkylketten, die bei dem erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahren verwendet werden, können ohne Gefahr bei niedriger Temperatur (unterhalb 10°C) gelagert werden, und dies viele Stunden lang ohne nennenswerten Verlust an Aktivität. Sie können folglich im Voraus in einer Menge hergestellt werden, die ausreicht, um mehrere Polymerisationsreaktoren zu speisen oder auch, um mehrere Polymerisationszyklen in einem gleichen Reaktor zu speisen.

**[0018]** Unter Dialkylperoxydicarbonaten mit kurzen Alkylketten sollen zum Zweck der vorliegenden Erfindung die Peroxydicarbonate bezeichnet werden, deren Alkylreste 2 oder 3 Kohlenstoffatome enthalten und die Ethyl-, Propyl- oder Isopropylreste, spezieller die Ethyl- und Isopropylreste, darstellen. Ein ganz besonders bevorzugtes Peroxydicarbonat ist Diethylperoxydicarbonat.

**[0019]** Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens der Erfindung verwendet man folglich ein Diethyl- oder Diisopropylperoxydicarbonat in Form einer Lösung in einem Hexandicarboxylat (Adipat), das von Adipinsäure und einem C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkanol abgeleitet ist.

**[0020]** Es versteht sich, daß außer den Dialkylperoxydicarbonaten mit kurzen Alkylketten andere übliche Initiatoren gemeinsam bei dem Polymerisationsverfahren der Erfindung verwendet werden können. Als Beispiele solcher anderer Initiatoren kann man die Dilauroyl- und Dibenzoylperoxide, die Azoverbindungen oder auch die Dialkylperoxydicarbonate mit langen Alkylketten, wie Dicytylperoxydicarbonat erwähnen. Es ist jedoch bevorzugt, die Polymerisation ausschließlich mittels Dialkylperoxydicarbonaten mit kurzen Alkylketten zu initiieren. Im Gegensatz zu den anderen vorher erwähnten Peroxiden, weisen diese den Vorteil auf, daß ihre gegebenenfalls in dem Polymerisationsmedium am Ende des Polymerisationszyklus vorhandenen Rückstände oder Überschüsse (und die thermische Stabilität der aus dem verfahren hervorgegangenen Vinyl chlorid-

polymere beeinträchtigen könnten) leicht durch einfaches Alkalisieren des Mediums am Ende des Polymerisationszyklus zerstört werden.

**[0021]** Es versteht sich auch, daß die Dialkylperoxydicarbonate in organischer Lösung als Ganzes oder zum Teil nach dem Beginn der Polymerisation (zeitversetzt) zugeführt werden können. Der zeitversetzte Einsatz eines Teils des Dialkylperoxy dicarbonats mit kurzen Alkylketten ist vorteilhaft für die Verbesserung der Kinetik der Polymerisation oder auch für die Herstellung von Harzen mit niedriger K-Zahl (hergestellt bei hoher Temperatur), die eine gute thermische Stabilität aufweisen. Die eingesetzte Gesamtmenge an Initiator reicht im allgemeinen von ungefähr 0,15 bis 0,90, und spezieller noch von ungefähr 0,20 bis ungefähr 0,35 Gew.-% in Bezug auf das(die) eingesetzte(n) Monomer(e).

**[0022]** Abgesehen von der Besonderheit der Verwendung eines Dialkylperoxy- dicarbonats mit kurzen Alkylketten ( $C_2$  oder  $C_3$ ) in Form einer Lösung in einem Ester, sind die allgemeinen Bedingungen der Polymerisation diejenigen, die üblicherweise für die diskontinuierliche Polymerisation des Vinylchlorids in wässriger Suspension eingesetzt werden.

**[0023]** Unter Polymerisation des Vinylchlorids sollen zum Zweck der vorliegenden Erfindung sowohl die Homopolymerisation des Vinylchlorids als auch seine Copolymerisation mit anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren, die radikalisch polymerisierbar sind, bezeichnet werden. Als Beispiele für übliche Comonomere des Vinylchlorids, die bei dem Verfahren der Erfindung eingesetzt werden können, kann man die Olefine, die halogenierten Olefine, die Vinylether, die Vinylester, wie beispielsweise Vinylacetat, sowie die Acrylester, -nitrile und -amide nennen. Die Comonomere werden vorzugsweise in Mengen eingesetzt, die 50 Mol-%, meistens 35 Mol-% des Gemischs von eingesetzten Comonomeren nicht übersteigen. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich gut für die Homopolymerisation des Vinylchlorids.

**[0024]** Unter Polymerisation in wässriger Suspension versteht man die Polymerisation mittels öllöslicher Initiatoren, im vorliegenden Fall insbesondere der Dialkylperoxydicarbonate mit kurzen Alkylketten, in Gegenwart von Dispersionsmitteln, wie beispielsweise wasserlöslichen Celluloseethern, teilweise verseiften Polyvinylacetaten (auch Polyvinylalkohole genannt) und deren Gemischen. Man kann auch gleichzeitig mit den Dispersionsmitteln oberflächenaktive Mittel einsetzen. Die eingesetzte Menge an Dispersionsmittel variiert im allgemeinen zwischen 0,7 und 2,0 Gew.-% in bezug auf das(die) Monomer(e).

**[0025]** Die Polymerisationstemperatur liegt üblicherweise zwischen etwa 40 und 80°C.

**[0026]** Am Ende der Polymerisation werden die gemäß dem Verfahren der Erfindung hergestellten Vinylchloridpolymere auf herkömmliche Weise aus ihrem Polymerisationsmedium isoliert, im allgemeinen nachdem sie von restlichem(n) Monomer(en) gereinigt wurden.

**[0027]** Das Polymerisationsverfahren der Erfindung ermöglicht eine Automatisierung der Beschickung der Reaktoren. Es führt zu einer Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Polymerisationszyklen. Außerdem beeinträchtigt die erfindungsgemäße Verwendung der Dialkylperoxydicarbonate in Form einer Lösung in einem Ester weder signifikant die Kinetik der Polymerisation, noch die allgemeinen Eigenschaften (wie K-Zahl, Dichte und Korngröße) der erzeugten Vinylchloridpolymere. Außerdem liefern diese durch Umwandlung in der Schmelze Formgegenstände, die eine sehr verminderte Anzahl an Fischaugen aufweisen.

**[0028]** Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein verbessertes Verfahren zur Herstellung einer Lösung von Dialkylperoxydicarbonat mit kurzen Alkylketten in zwei Schritten, die bei der Polymerisation in wässriger Suspension von Vinylchlorid verwendbar (und besonders geeignet) ist.

**[0029]** Gemäß diesem Verfahren stellt man in einem ersten Schritt ein Dialkyl-peroxydicarbonat mit kurzen Alkylketten (wie oben definiert) durch Umsetzen in Wasser von geeigneten Mengen an Alkylhalogenformiat mit einem anorganischen Peroxid in Gegenwart eines anorganischen Salzes in ausreichender Menge, um die Dichte des wässrigen Reaktionsmediums zu erhöhen, her, und man trennt in einem zweiten Schritt das hergestellte Dialkylperoxydicarbonat durch Extraktion mittels eines in Wasser unlöslichen Lösungsmittels ab, um eine Lösung von Dialkylperoxydicarbonat in diesem Lösungsmittel herzustellen; wobei das Verfahren außerdem dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Extraktionslösungsmittel dem wässrigen Reaktionsmedium nach Beendigung der Reaktion zur Herstellung des Dialkyl-peroxydicarbonats zugibt, man läßt die Phasen absitzen und man trennt die überstehende organische Phase von der wässrigen Reaktionsphase ab, um eine reine Peroxydicarbonatlösung zu gewinnen.

**[0030]** Vorteilhafterweise setzt man das anorganische Salz in ausreichender Menge ein, um die Dichte des wässrigen Reaktionsmediums auf einen Wert von wenigstens gleich 1,05 und spezieller noch auf einen Wert von wenigstens gleich 1,10 zu bringen. Außerdem sollte man die Menge an anorganischem Salz so anpassen, daß sie die Sättigungskonzentration des wässrigen Reaktionsmediums an Salz nicht übersteigt.

**[0031]** Die Art des in der Phase der Herstellung des Dialkylperoxydicarbonats verwendeten Salzes ist nicht besonders entscheidend. Im Prinzip eignet sich jedes anorganische Salz, das die Bildungsreaktion des Dialkylperoxydicarbonats nicht beeinflusst und das unter den Reaktionsbedingungen nicht ausfällt. Als nicht beschränkende Beispiele solcher Salze kann man beispielsweise die Halogenide und besonders die Chloride der Alkali- und Erdalkalimetalle nennen. Vorzugsweise verwendet man Alkalimetallchloride. Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausführungsform verwendet man Natriumchlorid.

**[0032]** Die Tatsache, die Herstellung des Peroxydicarbonats in einem verdichteten wässrigen Medium auszuführen, führt am Ende zur Verbesserung der Effizienz der Abtrennung des Dialkylperoxydicarbonats in Lösung.

**[0033]** Die wesentliche Besonderheit des ersten Schritts ist die Verwendung eines anorganischen Salzes in ausreichender Menge, um die Dichte der wässrigen Reaktionsphase zu erhöhen.

**[0034]** Die Reaktionstemperatur beläuft sich meistens auf einen Wert, der zwischen  $-10^{\circ}\text{C}$  und  $+10^{\circ}\text{C}$  liegt. Gewöhnlich ist die Herstellung des Peroxydicarbonats nach einigen Minuten Reaktion vollständig; im allgemeinen übersteigt die Reaktionsdauer 10 Minuten und meistens 5 Minuten nicht.

**[0035]** Das Alkylhalogenformiat ist meistens und vorteilhafterweise ein Chlorformiat. Das anorganische Peroxid ist meistens Calcium- oder Natriumperoxid oder auch Wasserstoffperoxid. In diesem letzteren Fall sollte man außerdem in das wässrige Reaktionsmedium eine Base, wie Calciumhydroxid oder auch Natriumhydroxid, zuführen.

**[0036]** Es ist besonders vorteilhaft, Alkylchlorformiat mit Natriumperoxid oder auch Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Natriumhydroxid als Base umzusetzen (was zur Bildung von Natriumchlorid als Nebenprodukt führt) und außerdem Natriumchlorid als anorganisches Salz zu nehmen, um die wässrige Phase zu verdichten. In diesem Fall kann die salzhaltige wässrige Phase, die später (nach Abtrennung einer Dialkylperoxydicarbonatlösung durch Extraktion) gewonnen wird, problemlos für die Herstellung einer neuen Menge an Dialkylperoxydicarbonatlösung wiederverwendet werden (gegebenenfalls nach Verdünnung).

**[0037]** Diese Vorgehensweise weist den zweifachen Vorteil auf, den Verbrauch an anorganischem Salz zur Verdichtung der wässrigen Phase wesentlich zu vermindern und die mit der Beseitigung der salzhaltigen wässrigen Phase nach der Herstellung des Dialkylperoxydicarbonats verbundenen Umweltprobleme zu verringern, sogar zu beseitigen.

**[0038]** Die Art des im zweiten Schritt für die-Extraktion des Dialkylperoxydicarbonats verwendeten, in Wasser unlöslichen Lösungsmittels ist nicht besonders entscheidend. Unter in Wasser unlöslichem Lösungsmittel soll ein bei Umgebungstemperatur und unter Atmosphärendruck in Wasser unlösliches Lösungsmittel und spezieller ein Lösungsmittel, dessen Wasserlöslichkeit unter diesen Bedingungen kleiner als 0,5 g/l und spezieller noch kleiner als 0,3 g/l ist, bezeichnet werden.

**[0039]** Als nicht beschränkende Beispiele für Lösungsmittel, die für die Extraktion des Dialkylperoxydicarbonats verwendbar sind, kann man die in Wasser unlöslichen organischen Verbindungen erwähnen, die unter den üblichen Weichmachern für Polyvinylchlorid ausgewählt sind. Als nicht beschränkende Beispiele solcher Lösungsmittel kann man die Ester aromatischer Polycarbonsäuren (wie die Dibutyl- oder Diethylhexylphthalate), die Alkylepoxycarboxylate (wie Octylepoxystearat), die epoxidierten Öle (wie epoxidiertes Sojaöl) oder auch die Dialkylalkandicarboxylate, deren Definition weiter oben im Rahmen der Beschreibung der bei der Polymerisation in wässriger Suspension von Vinylchlorid eingesetzten Dialkylperoxydicarbonatlösungen angeführt ist, erwähnen.

**[0040]** Es ist besonders vorteilhaft, ein Lösungsmittel zu wählen, das außerdem eine Dichte kleiner 1 und vorzugsweise kleiner 0,95 aufweist.

**[0041]** Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind unter den Dialkylalkandicarboxylaten ausgewählt, die von  $\text{C}_4$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkandicarbonsäuren und  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkanolen abgeleitet sind. Ganz besonders bevorzugte Lösungsmittel sind unter den Hexandicarboxylaten (Adipate), die von Adipinsäure und  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkanolen ab-

geleitet sind, ausgewählt. Ausgezeichnete Ergebnisse werden mit Diethylhexyladipat (Siedetemperatur unter Atmosphärendruck: 214°C, Löslichkeit in Wasser bei Umgebungstemperatur: < 0,2 g/l, Dichte: 0,922) erhalten.

**[0042]** Die Menge an Lösungsmittel, die für die Extraktion verwendet wird, ist nicht entscheidend. Es versteht sich von selbst, daß sie insbesondere vom Grad der Löslichkeit des Dialkylperoxydicarbonats in dem gewählten Lösungsmittel abhängt. Vorteilhafterweise ist diese Menge derart, daß die Endkonzentration der Dialkylperoxydicarbonatlösung etwa 15 bis etwa 40 Gew.-% und spezieller noch 25 bis 35 Gew.-% beträgt.

**[0043]** Der zweite Schritt zur Herstellung der Dialkylperoxydicarbonatlösungen, nämlich die Abtrennung des im ersten Schritt hergestellten Dialkylperoxydicarbonats durch Extraktion, erfolgt auf jede bekannte und geeignete Weise.

**[0044]** Es ist zwingend, das Extraktionslösungsmittel dem wässrigen Reaktionsmedium erst nach dem Ende der Reaktion der Bildung des Peroxydicarbonats zuzufügen. Es wurde nämlich festgestellt, daß, wenn das Lösungsmittel schon zu Beginn der Reaktion vorhanden ist, seine Gegenwart zur Wirkung hat, die Reaktion zu verlangsamen und sich auf die Reinheit der am Ende hergestellten Peroxydicarbonatlösungen auszuwirken. In der Praxis nimmt man folglich die Zugabe des Lösungsmittels erst frühestens etwa 5 Minuten nach dem Beginn der Reaktion vor.

**[0045]** Gemäß einer ganz besonders bevorzugten und vorteilhaften Ausführungsform stellt man eine Lösung von Dialkylperoxydicarbonat mit kurzen Alkylketten (wie Diethyl, Dipropyl oder Diisopropyl) her, die pro Durchführung 15 bis 40 Gew.-% Dialkylperoxydicarbonat, beim ersten Schritt des Herstellungsverfahrens Natriumchlorid als anorganisches Salz zur Erhöhung der Dichte der wässrigen Phase und beim zweiten Schritt Adipate von C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkanolen, insbesondere Diethylhexyladipat, als Extraktionslösungsmittel zur Herstellung einer Dialkylperoxydicarbonatlösung enthält.

**[0046]** Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer Lösung von Dialkylperoxydicarbonat, dessen Alkylreste 2 oder 3 Kohlenstoffatome enthalten, gemäß dem man – in einem ersten Schritt ein Dialkylperoxydicarbonat, dessen Alkylreste 2 oder 3 Kohlenstoffatome enthalten, durch Umsetzen in Wasser von geeigneten Mengen an Alkylhalogenformiat mit einem anorganischen Peroxid in Gegenwart eines anorganischen Salzes in ausreichender Menge, um die Dichte des wässrigen Reaktionsmediums zu erhöhen, herstellt und man in einem zweiten Schritt das hergestellte Dialkylperoxydicarbonat durch Extraktion mittels eines in Wasser unlöslichen Lösungsmittels, das ausgewählt ist unter den in Wasser unlöslichen organischen Verbindungen, die unter den üblichen Weichmachern für Polyvinylchlorid ausgewählt sind, abtrennt, um eine Lösung von Dialkylperoxydicarbonat in diesem Lösungsmittel herzustellen.

**[0047]** Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Dialkylperoxydicarbonatlösungen liefert reine und bei der Lagerung stabile Lösungen mit hohen Ausbeuten. Diese Lösungen können ohne Gefahr transportiert werden und führen nicht zu Problemen mit Ablagerungen in den Leitungen.

#### Beispiel 1

**[0048]** Das folgende Beispiel soll die Erfindung erläutern. Es betrifft die Homopolymerisation in wässriger Suspension von Vinylchlorid mittels Diethylperoxydicarbonat in etwa 30 gew.-%iger Lösung in Diethylhexyladipat. Das Peroxydicarbonat wird ausgehend von Ethylchlorformiat, Wasserstoffperoxid und Natriumhydroxid hergestellt, bevor es mit Diethylhexyladipat extrahiert wird.

#### Herstellung der Diethylperoxydicarbonatlösung

**[0049]** In einen gerührten, auf unter 10°C gekühlten 1000 L-Reaktor gibt man 622 kg einer auf 5°C vorgekühlten, wässrigen Natriumchloridlösung mit 180 g/kg (d. h. 510 kg entmineralisiertes Wasser und 112 kg NaCl). Man gibt anschließend nacheinander zu der gerührten wässrigen Lösung 20,4 kg Ethylchlorformiat und 8,5 kg wässrige Wasserstoffperoxidlösung mit 350 g/kg und schließlich sehr langsam 36,1 l wässrige Natriumhydroxidlösung mit 200 g/kg so zu, daß die Temperatur unter 10°C gehalten wird. Die Dichte des wässrigen Reaktionsmediums beträgt 1,11. 10 Minuten nach dem Ende der Zugabe der NaOH-Lösung gibt man 34,5 kg auf 5°C vorgekühltes Diethylhexyladipat zu. Nachdem das Reaktionsmedium 15 Minuten lang gerührt und auf 5°C gekühlt wurde, unterbricht man das Rühren. Man trennt anschließend die wässrige Phase (dichte Phase) durch Dekantieren ab und man gewinnt die organische Phase. Die so hergestellte Lösung von Diethylperoxydicarbonat in Diethylhexyladipat wird bei 5°C für ihre weitere Verwendung gelagert. Ihr Gehalt an Diethylperoxydicarbonat (durch Analyse bestimmt) beträgt 287 g/kg.

## Polymerisation des Vinylchlorids

**[0050]** In einen Reaktor mit 3,9 m<sup>3</sup> Fassungsvermögen, der mit einem Rührer und einer Doppelwand ausgestattet ist, gibt man bei Umgebungstemperatur und unter Rühren (50 Umdrehungen/min) 1869 kg entmineralisiertes Wasser, 0,801 kg Polyvinylalkohol (Hydrolysegrad 72 Mol-%) und 0,534 kg Polyvinylalkohol (Hydrolysegrad 55 Mol-%), 1,793 kg der wie oben hergestellten Initiatorlösung (d. h. 0,515 kg Diethylperoxydicarbonat). Man schließt den Reaktor, man unterbricht das Rühren und man setzt den Reaktor unter ein Teilvakuum (60 mm Hg absolut), das man 5 Minuten lang aufrechterhält. Man setzt das Rühren wieder in Gang (110 Umdrehungen/min) und man gibt dann 1335 kg Vinylchlorid zu. Man erhitzt das Medium auf 53°C, wonach man kaltes Wasser in der Doppelwand zirkulieren läßt. Der Zeitpunkt, an dem das Polymerisationsmedium 53°C erreicht, wird als der Beginn der Polymerisation (Zeit = t<sub>0</sub>) angesehen. Nach 6 h Betrieb (gerechnet ab t<sub>0</sub>) ist der Druck in dem Reaktor um 1,5 kg/cm<sup>2</sup> abgefallen. Man unterbricht die Polymerisation, indem man nacheinander vornimmt: eine Zugabe von 0,35 kg Ammoniak, das Entgasen des nicht umgesetzten Vinylchlorids und das Abkühlen. Das hergestellte Polyvinylchlorid wird auf übliche Weise aus der wässrigen Suspension isoliert. Man gewinnt 1118 kg PVC, dessen K-Zahl (bei 20°C in Cyclohexanon mit 5 g/l) 71,0 beträgt.

**[0051]** Die folgende Tabelle fasst die an dem hergestellten PVC bestimmten Eigenschaften zusammen: K-Zahl (bei 20°C in Cyclohexanon bei 5 g/l), scheinbare Dichte (MVAE), Porosität (% Absorption von Diethylhexylphthalat), Korngröße und schließlich Anzahl an Fischaugen (fisheyes), ausgedrückt in Stellen pro dm<sup>2</sup> und bestimmt auf einem Film, der ausgehend von einem Gemisch 100 Gewichtsteilen PVC und 40 Teilen Diethylhexylphthalat extrudiert wurde.

## Beispiel 2 (Vergleich)

**[0052]** Als Vergleich wiederholte man die Polymerisation des Vinylchlorids unter den gleichen Bedingungen wie im Beispiel 1, außer daß man zuerst die geeignete Menge an Diethylperoxydicarbonat in situ in dem Polymerisationsreaktor synthetisiert, indem man bei Umgebungstemperatur und unter Rühren 0,734 kg Ethylchlorformiat und 0,109 kg Wasserstoffperoxid in Gegenwart der Gesamtmenge an Wasser (durch Zugabe von 0,284 kg Natriumhydroxid basisch gemacht) und der Gesamtmenge an Polyvinylalkoholen, die für die Polymerisation bestimmt sind, (vgl. Beispiel 1: nämlich 1860 kg Wasser und insgesamt 1,335 kg Polyvinylalkohole) umsetzt. Am Ende der „in situ“-Synthese des Initiators schließt man den Reaktor, man unterbricht das Rühren, man setzt den Reaktor 5 Minuten lang unter Teilvakuum (60 mm Hg absolut) und man gibt unter Rühren (110 Umdrehungen/min) 1335 kg Vinylchlorid zu. Dann nahm man das Erhitzen und die Polymerisation wie im Beispiel 1 vor. Nach 5 h 51 min war der Druck im Reaktor um 1,5 kg/cm<sup>2</sup> abgefallen, und man unterbrach die Polymerisation. Man gewinnt 1092 kg PVC, dessen K-Zahl (gemessen unter den gleichen Bedingungen) 71,3 beträgt.

**[0053]** Die folgende Tabelle fasst auch die Eigenschaften zusammen, die an dem gemäß dem Vergleichsbeispiel 2 hergestellten PVC bestimmt wurden.

**[0054]** Aus dem Vergleich der in der Tabelle dargestellten Ergebnisse zeigt sich, daß die Verwendung des Diethylperoxydicarbonats, gelöst in Diethylhexyladipat (gemäß der Erfindung), weder eine signifikante Wirkung auf die Polymerisationskinetik, noch auf die allgemeinen Eigenschaften des hergestellten PVCs hat. Außerdem weist der aus dem erfindungsgemäß hergestellten PVC (Beispiel 1) extrudierte Film eine bedeutend verminderte Anzahl an Fischaugen im Vergleich mit einem aus PVC, das mittels „in situ“ hergestelltem Diethylperoxydicarbonat hergestellt wurde (Beispiel 2, Vergleich), extrudierten Film auf.

Tabelle

Nummer des Beispiels	1	2
Gesamtpolymerisationsdauer, h. min	6.00	5.51
K-Zahl	71,0	71,3
MVAE, kg/l	0,484	0,486
Porosität, %	33,3	32,5
Korngröße, g/kg		

> 250 µm	4	5
177–250 µm	57	72
125–177 µm	461	507
88–125 µm	422	369
63–88 µm	54	46
45–63 µm	2	1
45 µm	0	0
Anzahl an Fischaugen, Stellen/ dm <sup>2</sup>	8	44

### Patentansprüche

1. Verfahren zur wässrigen Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid mittels Dialkylperoxydicarbonaten, deren Alkylreste 2 oder 3 Kohlenstoffatome enthalten, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Dialkylperoxydicarbonat in Form einer Lösung verwendet wird, die im wesentlichen aus dem Dialkylperoxydicarbonat und einem flüssigen und in Wasser unlöslichen Dialkylalkandicarboxylat besteht.

2. Verfahren zur wässrigen Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an gegebenenfalls mit dem Vinylchlorid verwendeten Comonomeren 50 Mol-% des Gemischs aller Comonomere nicht übersteigt.

3. Verfahren zur wässrigen Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Dialkylalkandicarboxylat unter den flüssigen Estern, die sich von C4- bis C10-Alkandicarbonsäuren und C2- bis C12-Alkanolen ableiten, ausgewählt wird.

4. Verfahren zur wässrigen Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Dialkylalkandicarboxylat unter den Hexandicarboxylaten (Adipaten), die sich von Adipinsäure und C6- bis C10-Alkanolen ableiten, ausgewählt wird.

5. Verfahren zur wässrigen Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Lösung an Dialkylperoxydicarbonat 15 bis 40 Gew.-% beträgt.

6. Verfahren zur wässriger Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Diethyl- oder Diisopropylperoxydicarbonat in Form einer Lösung in einem Hexandicarboxylat (Adipat), das sich von Adipinsäure und einem C6- bis C10-Alkanol ableitet, verwendet.

7. Verfahren zur wässrigen Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation ausschließlich mittels Dialkylperoxydicarbonaten, deren Alkylreste 2 oder 3 Kohlenstoffatome enthalten, initiiert.

8. Verfahren zur Herstellung einer Lösung von Dialkylperoxydicarbonat, dessen Alkylreste 2 oder 3 Kohlenstoffatome enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem ersten Schritt ein Dialkylperoxydicarbonat, dessen Alkylreste 2 oder 3 Kohlenstoffatome enthalten, durch Umsetzen von geeigneten Mengen an Alkylhalogenformiat mit einem anorganischen Peroxid in Wasser in Gegenwart eines anorganischen Salzes, das in einer Menge zugefügt wird, die ausreicht, um die Dichte des wässrigen Reaktionsmediums zu erhöhen, herstellt und man in einem zweiten Schritt das hergestellte Dialkylperoxydicarbonat durch Extraktion mittels eines in Wasser unlöslichen Lösungsmittels abtrennt, wobei man eine Lösung von Dialkylperoxydicarbonat in diesem Lösungsmittel erhält, wobei das Verfahren außerdem dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Extraktionslösungsmittel nach Beendigung der Umsetzung zur Herstellung des Dialkylperoxydicarbonats zu dem wässriger Reaktionsmedium gibt, die Phasen trennen läßt und die obere organische Phase von der wässrigen Reaktionsphase abtrennt, wobei man eine reine Lösung von Peroxydicarbonat erhält.

9. Verfahren zur Herstellung einer Lösung von Dialkylperoxydicarbonat, dessen Alkylreste 2 oder 3 Kohlenstoffatome enthalten, gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das anorganische Salz in einer Menge einsetzt, die ausreicht, um die Dichte des wässrigen Reaktionsmediums auf einen Wert von wenigstens gleich 1,05 zu bringen.

10. Verfahren zur Herstellung einer Lösung von Dialkylperoxydicarbonat, dessen Alkylreste 2 oder 3 Kohlenstoffatome enthalten, gemäß den Ansprüchen 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische Salz Natriumchlorid ist.

11. Verfahren zur Herstellung einer Lösung von Dialkylperoxydicarbonat, dessen Alkylreste 2 oder 3 Kohlenstoffatome enthalten, gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das in Wasser unlösliche Lösungsmittel unter den in Wasser unlöslichen organischen Verbindungen, die unter den üblichen Weichmachern für Polyvinylchlorid ausgewählt werden, ausgewählt wird.

12. Verfahren zur Herstellung einer Lösung von Dialkylperoxydicarbonat, dessen Alkylreste 2 oder 3 Kohlenstoffatome enthalten, gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das in Wasser unlösliche Lösungsmittel unter den Dialkylalkandicarboxylaten, die sich von C4- bis C8-Alkandicarbonsäuren und C6- bis C10-Alkanolen ableiten, ausgewählt wird.

13. Verfahren zur Herstellung einer Lösung von Dialkylperoxydicarbonat, dessen Alkylreste 2 oder 3 Kohlenstoffatome enthalten, gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das in Wasser unlösliche Lösungsmittel unter den Hexandicarboxylaten (Adipaten), die sich von Adipinsäure und einem C6- bis C10-Alkanol ableiten, ausgewählt wird.

14. verfahren zur Herstellung einer Lösung von Dialkylperoxydicarbonat, dessen Alkylreste 2 oder 3 Kohlenstoffatome enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem ersten Schritt ein Dialkylperoxydicarbonat, dessen Alkylreste 2 oder 3 Kohlenstoffatome enthalten, durch Umsetzen von geeigneten Mengen an Alkylhalogenformiat mit einem anorganischen Peroxid in Wasser in Gegenwart eines anorganischen Salzes in ausreichender Menge, um die Dichte des wäßrigen Reaktionsmediums zu erhöhen, herstellt und man in einem zweiten Schritt das hergestellte Dialkylperoxydicarbonat durch Extraktion mittels eines in Wasser unlöslichen Lösungsmittels, das unter den in Wasser unlöslichen organischen Verbindungen, die unter den üblichen Weichmachern für Polyvinylchlorid ausgewählt werden, ausgewählt wird, abtrennt, wobei man eine Lösung von Dialkylperoxydicarbonat in diesem Lösungsmittel erhält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen