



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl. 3: C 08 F 14/06
C 08 F 2/20

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteiner Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENTSCHRIFT A5

11

630 101

21 Gesuchsnummer: 8146/77

22 Anmeldungsdatum: 01.07.1977

30 Priorität(en): 02.07.1976 DE 2629880

24 Patent erteilt: 28.05.1982

45 Patentschrift
veröffentlicht: 28.05.1982

73 Inhaber:
Wacker-Chemie GmbH, München 22 (DE)

72 Erfinder:
Dr. Helmut E. Thyret, Burghausen (DE)
Dr. Thomas Balwé, Burghausen (DE)
Dr. Gerhard Beier, Burghausen (DE)
Dr. Johann Bauer, Burghausen (DE)

74 Vertreter:
Bovard & Cie., Bern

54 Verfahren zur Herstellung von Homo- und Copolymeren von Vinylchlorid nach dem Suspensionsverfahren.

57 Homo- und Copolymere von Vinylchlorid mit bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, copolymerisierbaren Monomeren werden nach dem Suspensionsverfahren in Gegenwart monomerlöslicher Radikalinitiatoren hergestellt. Die Polymerisation wird in Gegenwart einer Kombination von zwei Schutzkolloiden ausgeführt. Das eine Schutzkolloid ist ein partiell hydrolysiertes Polyvinylacetat. Das andere ist entweder ein wasserlöslicher Polyvinylalkohol, eine aminoäthylierte und oxypropylierte Cellulose oder ein Vinylacetat/Vinylpyrrolidon-Copolymer. Das erhaltene Homo- oder Copolymer zeigt nach dem Kalt- oder Heissmischverfahren grosse Weichmacheraufnahme und ergibt pulverförmige Zwischenprodukte mit guter Rieselfähigkeit sowie Fertigprodukte mit niedriger Stippenzahl.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Polyvinylchlorid oder Copolymeren des Vinylchlorids mit bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Copolymeren, äthylenisch ungesättigter Comonomere, mit niedriger Stippenzahl und hohem Weichmacheraufnahmevermögen durch Suspensionspolymerisation des oder der Monomeren in wässrigem Medium in einem Polymerisationsautoklaven unter autogenem Vinylchloriddruck in Gegenwart von 0,01 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmonomeres, monomerlöslicher Radikalinitiatoren und von insgesamt 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmonomeres, einer Kombination von zwei Schutzkolloiden bei einem pH-Wert von 3 bis 8 und einer Temperatur von 30 bis 70 °C unter Bildung von Polymeren mit einem analog DIN 53 726 bestimmten K-Wert im Bereich von 40 bis 80, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Kombination von zwei Schutzkolloiden verwendet, die als erstes Schutzkolloid 20–80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Kombination, eines partiell hydrolysierten Polyvinylacetats mit einem Hydrolysegrad von 40–55 Mol-% und einer Viskosität von 5–15 mPas, gemessen in einer 4 gew.-%igen Lösung in einem zu 50 Gew.-% aus Isopropanol und zu 50 Gew.-% aus Wasser bestehenden Lösungsmittel von 20 °C mittels Höppler-Kugelfallviskosimeter, und als zweites Schutzkolloid einen wasserlöslichen Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad von 70–90 Mol-% und einer Viskosität von 5–40 mPas, gemessen in 4 gew.-%iger wässriger Lösung von 20 °C mittels Höppler-Kugelfallviskosimeter, oder eine aminoäthylierte und oxypropylierte Cellulose mit einem Aminoäthylierungsgrad pro Anhydroglukoseeinheit im Bereich von 0,05 bis 1,5 und einem Oxypropylierungsgrad pro Anhydroglukoseeinheit im Bereich von bis 5 und mit einer Viskosität von 50–500 mPas, gemessen in 2 gew.-%iger Lösung in Wasser bei pH-Wert 5 und 20 °C mittels Höppler-Kugelfallviskosimeter oder ein Vinylacetat/Vinylpyrrolidon-Copolymer mit einem Gewichtsverhältnis von Vinylpyrrolidon zu Vinylacetat von 50 zu 50 bis 70 zu 30 und einem K-Wert, gemessen analog DIN 53 726, von 25–40 enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Gegenwart von 0,01–5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, mindestens eines nichtionischen Emulgators und gegebenenfalls in Gegenwart eines pH-Puffersystems, vorzugsweise bei 40–65 °C, ausgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Kombination 20–65 Gew.-% des ersten Schutzkolloids, bezogen auf das Gesamtgewicht der Kombination, enthält, und dass der Polyvinylalkohol als zweites Schutzkolloid einen Hydrolysegrad von 70–80 Mol-% und eine Viskosität von 5–15 mPas aufweist.

Bei der Herstellung von Polyvinylchlorid nach dem Suspensionsverfahren werden je nach gewünschtem Verwendungszweck für das Polymere bestimmte Eigenschaften des Polyvinylchloridkorns angestrebt. Werden als Folgeprodukte rieselfähige Pulvermischungen von Polymeren und Weichmachern angestrebt, so wird vom Polymeren unter anderem beim Heissmischen wie beim Kaltmischen eine rasche und hohe Weichmacheraufnahme verlangt.

Herstellungsverfahren für Polyvinylchlorid, das durch diese Eigenschaften charakterisiert ist, sind bekannt, auch solche, bei denen allein durch die Auswahl geeigneter Suspendiermittel, ohne zusätzliche chemische bzw. technische Massnahmen, gewisse Erfolge erzielbar sind. So wird in der GB-PS 13 78 875 vorzugsweise Hydroxyäthylcellulose in Kombination mit einer kationischen, oberflächenaktiven Substanz und in der US-PS 25 28 469 Methylcellulose in Kombination mit einem anioni-

schen Emulgator als Dispergierhilfsstoff empfohlen. Der Einsatz ionogener Emulgatoren ist jedoch für Anwendungen des resultierenden Polymeren in den Fäßen, die hohen elektrischen Widerstand und geringe Wasseraufnahme erfordern, kontraindiziert.

Auch die Kombination zweier Schutzkolloide, wie in der japanischen Patentschrift 73-29 629 eine Kombination aus Methylcellulose und Hydroxypropylmethylcellulose, oder in der DE-OS 22 09 592 mit einer Kombination zweier Celluloseäther mit einer Viskosität des einen < 100 mPas und des anderen > 400 mPas, oder in der DE-AS 17 20 328 mit einer Kombination eines Celluloseäthers mit einer Viskosität der 4%igen Lösung in Wasser < 20 mPas, mit einem Polyvinylalkohol mit 2 bis 25 Gewichtsprozent Restacetatgruppen und einer Viskosität von 1 bis 8 mPas der 4%igen wässrigen Lösung, führt zwar zu rieselfähigen, weichmacherhaltigen Zwischenprodukten, die Fertigprodukte sind jedoch technisch unbefriedigend und weisen zu hohe Stippen- bzw. Fischaugenanzahl auf.

Aufgabe der Erfindung ist es somit, ein Verfahren zur Herstellung von Homo- und Copolymeren von Vinylchlorid nach dem Suspensionsverfahren aufzuzeigen, das nach dem Kalt- oder Heissmischverfahren grosse Weichmacheraufnahme zeigt und Fertigprodukte mit niedriger Stippenzahl liefert.

Gegenstand der Erfindung ist das im Patentanspruch 1 definierte Verfahren.

Weiterhin kann es von Vorteil sein, in Gegenwart von 0,01 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere eines oder mehrerer nichtionischer Emulgatoren mit einem HLB-Wert zwischen 5 und 20 zu polymerisieren.

Das nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellte Polyvinylchlorid bzw. Vinylchloridcopolymer zeigt überraschenderweise nicht nur eine verbesserte Weichmacheraufnahme, sondern auch eine geringere Stippenzahl gegenüber Produkten herkömmlicher Verfahren. Weiterhin zeichnen sich die Polymere durch eine grössere Weichmacheraufnahme-Geschwindigkeit aus.

Mit Vinylchlorid copolymerisierbare äthylenisch ungesättigten Monomere sind beispielsweise Styrol, substituierte Styrole, Acrylmonomere und substituierte Acrylmonomere, z.B. Acrylnitril, (Meth-)Acrylsäure, (Meth-)Acrylester mit Alkoholresten von 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie (Meth-)Methyl-, -Äthyl-, -Propyl-, -Butylacrylat, 2-Hydroxyäthyl(-Meth-)acrylat, Phenyl(-Meth-)acrylat, Glycidylacrylat; Vinylester mit Carbonsäuren mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, die Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat; Vinylhalogenide mit 1 bis 3 Halogenatomen, wie Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, Vinylidenchlorid, Vinylbromid, Vinylidenbromid; Vinyläther, wie Vinylpropyläther, Vinylbutyläther, Vinyläther, wie Vinylpropyläther, Vinylbutyläther, Vinyl-2-äthylhexyläther; Vinylketone, wie Vinylmethylketon, Vinyläthylketon, Vinylphenylketon; ungesättigte Carbonsäuren, wie Malein-, Fumarsäure, Itakonsäure sowie deren (Halb-)Ester mit Alkoholen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen; ungesättigte Alkohole, wie z.B. Allylalkohol.

Das in Mengen von 20 bis 80 Gewichtsprozent der Gesamtschutzkolloidmenge zur Anwendung gelangende, partiell hydrolysierte Polyvinylacetat mit dem Hydrolysegrad von 40 bis 55 Mol-%, entsprechend einer Verseifungszahl von 400 bis 480 mg Kaliumhydroxyd pro Gramm, und einer Viskosität der 4%igen Lösung in einem 1:1-Isopropanol/Wasser-Gemisch bei 20 °C von 5 bis 15 mPas, gemessen mit dem Höppler-Kugelfallviskosimeter, ist in Wasser weitgehend unlöslich. Es kann dem Polymerisationsansatz in fester, feinteiliger Form oder gelöst in organischen Lösungsmitteln oder einer Mischung von Wasser und damit mischbaren organischen Lösungsmitteln, die die Polymerisation nicht stören, zugegeben werden.

Beispiele solcher organischer Lösungsmittel sind kurzkettige Alkohole, wie Methanol, Äthanol; Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, oder auch Essigester, Tetrahydrofuran usw.

Die zweite Komponente der Schutzkolloidkombination ist wasserlöslicher Polyvinylalkohol mit 10 bis 30 Mol-% Restacetatgruppen, vorzugsweise Polyvinylalkohol mit 20 bis 30 Mol-% Restacetatgruppen. Die Viskosität einer 4%igen wässrigen Lösung bei 20 °C beträgt 5 bis 40 mPas, vorzugsweise 5 bis 15 mPas, gemessen mit dem Höppler-Kugelfallviskosimeter oder eine aminoäthylerte und oxypropylierte Cellulose mit einem Aminoäthylierungsgrad pro Anhydroglukoseeinheit im Bereich von 0,05 bis 1,5 und einem Oxypropylierungsgrad pro Anhydroglukoseeinheit im Bereich von 3 bis 5.

Die Viskosität einer 2%igen Lösung in Wasser bei pH-Wert 5 bei 20 °C beträgt 50 bis 500 mPas (gemessen mit dem Höppler-Kugelfallviskosimeter). Als weitere Alternative für die zweite Komponente der Schutzkolloidkombination sind Copolymere aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat geeignet. Das Gewichtsverhältnis von Vinylpyrrolidon zu Vinylacetat beträgt 50 zu 50 bis 70 zu 30. Der K-Wert ist gemessen analog DIN 53 726 25–40. Die Schutzkolloide können sowohl als Feststoffe als auch in Form ihrer wässrigen Lösung zum Polymerisationsansatz gegeben werden. Es kommen Mengen von 0,05 bis 0,5 Gewichtsprozent, bezogen auf Gesamtmonomere zur Anwendung.

In manchen Fällen kann es auch von Vorteil sein, zusätzlich nichtionische Emulgatoren dem Polymerisationsansatz zuzufügen. Als Emulgatoren eignen sich solche mit einem HLB-Wert (hydrophil lyophil balance) zwischen 5 und 20, insbesondere z.B. Polyoxyäthylensorbitanfettsäureester.

Als monomerlösliche Radikalinitiatoren eignen sich alle üblicherweise bei der Suspensionspolymerisation eingesetzten Polymerisationskatalysatoren aus den Gruppen der Diacyl-, Dialkyl- oder Aroylperoxyde, wie beispielsweise Diacetyl-, Dibenzoyl-, Dilauroyl-, 2,4-Dichlorbenzoylperoxyd; der Peroxydicarbonate, wie Diisopropyl-, Dicyclohexyl-, Di-tert.-butylcyclohexyl-, Diäthylcyclohexyl-, Dimyristyl-, Dicetyl-, Distearylperoxydicarbonat; der Perester, wie Isopropyl-, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butyl-, Iso-Amylperneodecanoat; der gemischten Anhydride organischer Sulfopersäuren und organischer Säuren, wie z.B. Acetylcyclohexylsulfonylperoxyd; der Azoverbindungen, wie z.B. Azoisobuttersäurenitril und Azobisdimethylvalerodinitril. Die Initiatoren werden in Mengen von 0,01 bis 0,3 Gewichtsprozent, bezogen auf Gesamtmenge, und zwar einzeln oder in Kombination miteinander eingesetzt.

Die Polymerisation kann bei den für die PVC-Polymerisation üblichen Bedingungen durchgeführt werden und erfolgt bei Temperaturen zwischen 30 und 70 °C, vorzugsweise 40 und 65 °C, unter autogenem Vinylchloriddruck und bei pH-Werten zwischen 3 und 8. Der pH-Wert des Reaktionsmediums kann durch Zugabe üblicher Puffersysteme, wie z.B. Bicarbonat, Hydrogenphosphat oder auch Borat konstant gehalten werden. Auch der Zusatz von Wandanlage verhindernden Substanzen, wie anorganischer Reduktionsmittel, beispielsweise Natriumnitrit, oder auch organischer Farbstoffe bzw. deren Leukobasen sowie die Anwendung von Polymerisationsreglern, wie beispielsweise cis- bzw. trans-Trichloräthylen oder deren Gemische, oder auch Aldehyde, wie Acetaldehyd, Propionaldehyd usw., kann oft von Nutzen sein. Als Reaktionsbehälter dienen z.B. die üblichen Polymerisationsautoklaven mit Rührorgan, Strömungsstörer und gegebenenfalls Rückflusskühler. Der Anteil der Monomere im Polymerisationsansatz kann 10 bis 50 Gewichtsprozent betragen. Während der Polymerisation kann sowohl Wasser als auch Monomeres nachdosiert werden.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung des erfindungsgemässen Verfahrens (Propositions- und prozentuale Konzentrationsangaben sind gewichtsmässig):

Vergleichsversuch

In einem Polymerisationsautoklaven wurde ein Polymerisationsansatz folgender Zusammensetzung vorgelegt:

	910 kg	entionisiertes Wasser,
	0,088 kg	einer Methylcellulose mit einem Methyl-Substitutionsgrad von 2,1 und einer Viskosität von 18 mPas in 2%iger wässriger Lösung bei 20 °C, nach Höppler,
5	0,792 kg	eines Polyvinylacetats mit einem Hydrolysegrad von 72% und einer Viskosität von 5 mPas in 4%iger wässriger Lösung bei 20 °C, nach Höppler,
10	0,285 kg	Dicetylperoxydicarbonat,
25 ccm		Schwefelsäure, 10%ig.

Nach dem Evakuieren wurden 570 kg Vinylchlorid eingebracht. Anschliessend wurde über 8 Stunden lang bei 56 °C polymerisiert. Die Eigenschaften des Produkts sind in den Tabellen I und II wiedergegeben.

Beispiel 1

Es wurde wie im Vergleichsversuch verfahren, jedoch mit folgender Zusammensetzung des Polymerisationsansatzes:

20	910 kg	entionisiertes Wasser,
	570 kg	Vinylchlorid,
	0,703 kg	eines Kpolyvinylalkohols mit einem Hydrolysegrad von 72 Mol-% und einer Viskosität von 5 mPas in 4%iger wässriger Lösung bei 20 °C, nach Höppler,
25	0,176 kg	eines Polyvinylacetats mit einem Hydrolysegrad von 48 Mol-% und einer Viskosität von 9 mPas in 4%iger Lösung in einem 1:1-Gemisch von Isopropanol/Wasser bei 20 °C, nach Höppler, gelöst in 534 g Methanol,
30	0,285 kg	Dicetylperoxydicarbonat,
25 ccm		Schwefelsäure, 10%ig.

Die Produkteigenschaften finden sich in den Tabellen I und II.

Beispiel 2

Es wurde wie im Vergleichsversuch und in Beispiel 1 verfahren, jedoch mit folgender Zusammensetzung des Polymerisationsansatzes:

40	910 kg	entionisiertes Wasser,
	570 kg	Vinylchlorid,
	0,740 kg	eines Polyvinylalkohols mit einem Hydrolysegrad von 72 Mol-% und einer Viskosität von 5 mPas in 4%iger wässriger Lösung bei 20 °C, nach Höppler,
45	0,396 kg	eines Polyvinylacetats mit einem Hydrolysegrad von 48 Mol-% und einer Viskosität von 9 mPas in 4%iger Lösung in einem 1:1-Gemisch von Isopropanol/Wasser bei 20 °C, nach Höppler, gelöst in 1,214 kg Methanol,
50	0,285 kg	Dicetylperoxydicarbonat,
25 ccm		Schwefelsäure, 10%ig.

Die Eigenschaften des erhaltenen Polyvinylchlorids sind in den Tabellen I und II aufgeführt.

Beispiel 3

Es wurde wie in den vorigen Beispielen verfahren, jedoch mit folgender Zusammensetzung des Polymerisationsansatzes:

60	915 kg	entionisiertes Wasser,
	570 kg	Vinylchlorid,
	0,439 kg	eines Polyvinylalkohols mit einem Hydrolysegrad von 72 Mol-% und einer Viskosität von 5 mPas in 4%iger wässriger Lösung bei 20 °C, nach Höppler,

0,439 kg	eines Polyvinylacetats mit einem Hydrolysegrad von 48 Mol-% und einer Viskosität von 9 mPas in 4%iger Lösung in einem 1:1-Gemisch von Isopropanol/Wasser bei 20 °C, nach Höppler, gelöst in 1330 g Methanol,
0,285 kg	Dicetylperoxydicarbonat,
25 ccm	Schwefelsäure, 10%ig.

Die Eigenschaften des erhaltenen Produktes sind in den Tabellen I und II angegeben.

Beispiel 4

Die Verfahrensweise war dieselbe wie in den vorherigen Beispielen, jedoch mit folgendem Polymerisationsansatz:

990 kg	entionisiertes Wasser,
500 kg	Vinylchlorid,
0,500 kg	eines Polyvinylalkohols mit einem Hydrolysegrad von 88 Mol-% und einer Viskosität von 40 mPas in 4%iger wässriger Lösung bei 20 °C, nach Höppler,
0,492 kg	eines Polyvinylacetats mit einem Hydrolysegrad von 48 Mol-% und einer Viskosität von 9 mPas in 4%iger Lösung in einem 1:1-Gemisch von Isopropanol/Wasser bei 20 °C, nach Höppler, gelöst in 1508 g Methanol,
0,250 kg	Dicetylperoxydicarbonat,
25 ccm	Schwefelsäure, 10%ig.

Die Produkteigenschaften sind in den Tabellen I und II angeführt.

Beispiel 5

Der Polymerisationsansatz war wie folgt, ansonsten wurde wie bei den übrigen Beispielen verfahren:

910 kg	entionisiertes Wasser,
570 kg	Vinylchlorid,
0,684 kg	eines Polyvinylalkohols eines Hydrolysegrades von 72 Mol-% und einer Viskosität von 5 mPas in 4%iger wässriger Lösung bei 20 °C, nach Höppler,
0,228 kg	eines Polyvinylacetats mit einem Hydrolysegrad von 48 Mol-% und einer Viskosität von 9 mPas in 4%iger Lösung in einem 1:1-Gemisch von Isopropanol/Wasser bei 20 °C, nach Höppler, gelöst in 672 g Methanol,
0,285 kg	eines Polyoxyäthylensorbitan-Monostearats,
0,285 kg	Dicetylperoxydicarbonat,
25 ccm	Schwefelsäure, 10%ig.

Die Eigenschaften des erhaltenen Produktes finden sich in den Tabellen I und II.

Beispiel 6

Es wurde wie in den vorigen Beispielen verfahren, jedoch mit folgendem Polymerisationsansatz:

975 kg	entionisiertes Wasser,
500 kg	Vinylchlorid,
0,500 kg	einer aminoäthylierten und oxypropylierten Cellulose mit einem Aminoäthylierungsgrad pro Anhydroglukoseeinheit von 0,2 und einem Oxypropylierungsgrad pro Anhydroglukoseeinheit von mehr als 2 und einer Viskosität von 170 mPas in einer 2%igen wässrigen Lösung bei pH-Wert 5, nach Höppler, bei 20 °C,
0,500 kg	eines Polyvinylacetats mit einem Hydrolysegrad von 48% und einer Viskosität von 9 mPas in 4%iger Lösung in einem 1:1-Gemisch von

Isopropanol/Wasser bei 20 °C, nach Höppler, gelöst in 740 g Methanol, Dicetylperoxydicarbonat, Schwefelsäure, 10%ig.

Die Eigenschaften des erhaltenen Produktes sind in den Tabellen I und II wiedergegeben.

Beispiel 7

Die Verfahrensweise war dieselbe wie in den vorherigen Beispielen, jedoch wurde der Polymerisationsansatz wie folgt geändert:

910 kg	entionisiertes Wasser,
570 kg	Vinylchlorid,
0,940 kg	eines Copolymeren aus 60% Vinylpyrrolidon und 40% Vinylacetat mit einem K-Wert von 32,
0,313 kg	eines Polyvinylacetats mit einem Hydrolysegrad von 48 Mol-% und einer Viskosität von 9 mPas in 4%iger Lösung in einem 1:1-Gemisch von Isopropanol/Wasser bei 20 °C, nach Höppler, gelöst in 947 g Methanol,
0,285 kg	Dicetylperoxydicarbonat,
50 ccm	Schwefelsäure, 10%ig.

Die Eigenschaften des erhaltenen Polyvinylchlorids sind den Tabellen I und II zu entnehmen.

Beispiel 8

Es wurde wie in Beispiel 7 verfahren, jedoch mit folgendem Polymerisationsansatz:

930 kg	entionisiertes Wasser,
570 kg	Vinylchlorid,
0,297 kg	eines Polyvinylalkohols eines Hydrolysegrades von 72 Mol-% und einer Viskosität von 5 mPas in 4%iger wässriger Lösung bei 20 °C, nach Höppler,
0,445 kg	eines Polyvinylacetats mit einem Hydrolysegrad von 48 Mol-% und einer Viskosität von 9 mPas in 4%iger Lösung in einem 1:1-Gemisch von Isopropanol/Wasser bei 20 °C, nach Höppler, gelöst in 1,5 kg Methanol,
0,285 kg	Dicetylperoxydicarbonat,
25 ccm	Schwefelsäure, 10%ig.

Die Eigenschaften des Produktes sind in den Tabellen I und II wiedergegeben.

Das Schüttgewicht des jeweiligen Produktes wurde nach DIN 53 194, das Rüttelgewicht nach DIN 53 468 bestimmt.

Die Porosität wurde nach der Quecksilbereindring-Methode mit einem «Aminco»-Porosimeter der Fa. American Instruments Co. ermittelt. Es wurde bei einem Überdruck von 350 bar gemessen.

Zur Bestimmung der aufgenommenen Weichmachermenge wurde wie folgt verfahren:

5 g des zu untersuchenden Polyvinylchlorids wurden in einer Porzellanschale mit Dioctylphthalat aus einer Bürette unter Rühren mit einem Spatel so lange versetzt, bis die Mischung bei leichtem Pressen zwischen Filterpapier Weichmacherspuren hinterlässt. Alle angegebenen Werte sind Mittelwerte aus 5 Messungen. Die Geschwindigkeit der Weichmacheraufnahme wurde nach folgender Methode gemessen: Die Prüfung erfolgt im Brabender-Plastographen mit einem Planetenmischer, der von einem Thermostaten auf 80 °C beheizt ist. Im Planetenmischer werden 500 g Polyvinylchlorid vorgewärmt, mit 250 g vorgewärmtem DOP versetzt, was beim Plastographen einen hohen Drehmomentanstieg zur Folge hat. Das Drehmoment hat

ab dem Zeitpunkt der völligen Weichmacheraufnahme, dem «Trocknungspunkt», einen konstanten Wert. Die Zeit zwischen Weichmacherzugabe und Trocknungspunkt wird als Trockenzeit in Minuten angegeben. Zur Bestimmung der Stippigkeit wird nach dem Leuchstest ein Walzfell aus einer Polyvinylchlorid-/Weichmacher-/Russ-Mischung hergestellt, das nach be-

stimmten Zeiten von der Walze abgenommen wird. Die Zeiten sind 6, 7, 8, 9 und 10 Minuten. Die Stippen werden in einer definierten Fläche ausgezählt und pro 100 cm² angegeben.

Als Mass für die Rieselfähigkeit gilt die Zeit, die für den Auslauf von 135 g Polyvinylchlorid aus einem Trichter mit Öffnungsdurchmesser von 8 mm nötig ist.

Tabelle I:

Vergleich der Produkte aus den einzelnen Beispielen

d' = Mittelkorn, n = Gleichmässigkeitskoeffizient nach Rosin-Rammler

Beispiel	d' mm	n	Schütt- gewicht g/cm ⁻³	Rüttel- gewicht g/cm ⁻³	Poro- sität cm ³ /g	DOP- Aufnahme Gew.-%	Trocken- zeit/min	Riesel- fähigkeit s
Vergleichs- versuch	0,145	5,0	0,465	0,526	0,253	34	11,75	41,7
1	0,14	6,0	0,466	0,526	0,303	40	10,0	39,7
2	0,14	4,9	0,454	0,515	0,371	45	8,75	33,2
3	0,145	4,3	0,468	0,538	0,350	40	9,0	38,3
4	0,16	5,5	0,476	0,550	0,282	38	9,5	32,2
5	0,135	4,3	0,418	0,476	0,395	45	9,0	38,4
6	0,138	5,5	0,509	0,581	0,296	36	11,5	35,4
7	0,145	4,5	0,454	0,515	0,427	45	10,75	36,7
8	0,15	4,8	0,468	0,515	0,322	45	9,5	35,7

Tabelle II

Beispiel:	Stippenzahl nach min				
	6	7	8	9	10
Vergleichs- versuch	14	13	12	5	3/4
1	4	2	1	0	0/0
2	0	0	0	0	0/0
3	2	0	0	0	0/0
4	2	0	0	0	0/0
5	1	1	0	0	0/0
6	1	0	1	0	0/0
7	1	0	0	0	0/1
8	1	1	0	0	0/0