



PATENTSCHRIFT 145 168

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

(11)	145 168	(45)	26.11.80	Int. Cl. ³	3(51) C 08 F 14/06
(21)	WP C 08 f / 184 267	(22)	18.02.75		

(71) Kombinat VEB Chemische Werke Buna, Schkopau, DD

(72) Kaltwasser, Hans, Dr. Dipl.-Chem.; Feicke, Horst,
Dipl.-Chem.; Tippelt, Bernhard, Dipl.-Ing.; Schirge, Harald,
Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (72)

(74) Gerhard Henke, Kombinat VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau

(54) Verfahren zur Herstellung von Emulsionen des Vinylchlorids
und/oder anderen Monomeren



-1- 184267

Verfahren zur Herstellung von Emulsionen des Vinylchlorids und/oder anderen Monomeren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Emulsionen des Vinylchlorids und/oder anderen Monomeren in Wasser zur Herstellung von Polymerisaten und/oder Copolymerisaten des Vinylchlorids mit geeigneten Comonomeren, die für die Verarbeitung zu Plastisolen bzw. Pasten geeignet sind.

Zur Herstellung von für Plastisole bzw. Pasten geeigneten Polyvinylchlorid bzw. Polymeren, die zu einem überwiegenden Teil auf Vinylchlorid aufgebaut sind, werden vorzugsweise nach den Prinzipien der Emulsionspolymerisation und einer speziellen Ausführungsform

der Suspensionspolymerisation, dem Mikroperlverfahren, verlaufende Prozesse angewandt.

Mit Hilfe dieser Prozesse werden Polymerpartikel in einem Größenbereich von 0,1 bis 2 μ hergestellt, die bekannter Weise für die Eigenschaften der Plastisole optimale Voraussetzungen ergeben.

Bei der Emulsionspolymerisation sind die Seifenmizellen unter Umständen auch die in der wäßrigen Phase gelösten Initiatormoleküle der Ausgangspunkt der Polymerisation. Das Verhältnis zwischen der Zahl dieser Startpunkte und dem für die Polymerisation vorhandenen Monomeren ist bestimmend für die Teilchengröße des erhaltenen Polymeren.

Rühr- bzw. Mischvorgänge im Polymerisationsreaktor dienen lediglich dem besseren Transport des weitgehend wasserunlöslichen Monomeren zu den Zentren der Polymerisation, haben also bis zu einem bestimmten Ausmaß im wesentlichen eine für die Polymerisation beschleunigende Wirkung und dienen der besseren Abführung der Polymerisationswärme aus dem Reaktorinneren.

In einem technisch sehr aufwendigen, mehrere Stufen umfassenden Prozeß wurden Latices mit Polymerpartikeln weitgehend monodisperser Größen gewonnen. Für die Erzielung von für die Plastisole optimalen Fließeigenschaften werden mitunter nach einem solchen Prozeß jeweils unterschiedliche Teilchengrößen hergestellt und in bestimmten Verhältnissen gemischt.

Die Mikroperlpolymerisation läuft nach einem grundlegend anderen Prinzip ab. Hierbei wird in einem der Polymerisation vorgelegtem Schritt eine Verteilung des oder der Monomeren in der wäßrigen Phase auf Tröpf-

chenggröße vorgenommen, die mit Hilfe eines monomerlöslichen, in den Tröpfchen befindlichen Initiators Polymerpartikel der gewünschten Größe ergeben.

Für die Verteilung des Monomeren in der wässrigen Phase sind verschiedene Verfahren und Vorrichtungen bekannt.

So wird die Homogenisierung im Reaktor unter intensivem Rühren durchgeführt, was vor allem bei größeren Polymerisationsautoklaven den Nachteil hohen technischen Aufwandes bei der Lösung der Lager- und Abdichtungsprobleme bei hohen Rührerdrehzahlen mit sich bringt. Andere Verfahren benutzen Düsen, durch die bei hohem Druck das Monomere in das Wasser eingebracht wird. Hierbei treten jedoch Stabilitätsprobleme bei der Verteilung im Wasser auf. Die gleichen Nachteile ergeben sich, wenn das Monomere mittels Schnellmischer auf Prallwände gedrückt wird, um so die erforderliche Tropfengröße zu erhalten. Die Mehrzahl der Verfahren bedient sich spezieller Apparate der Mischtechnik, zu denen Kolloidmühlen, Homogenisatoren und spezielle Emulgiermaschinen gehören. Hierbei wird prinzipiell der gewünschte Effekt erreicht, sie haben jedoch im allgemeinen geringe Durchsätze und geringe Variationsmöglichkeiten in der Einstellung der Tröpfchengrößen und damit der die Pastenqualität beeinflussenden Parameter.

Auch der Einsatz von Kreiselpumpen ist bekannt. So werden niedrige Pumpendrucke von ca. 3 kp/cm^2 zur gezielten unvollständigen Emulgierung angewandt. Eine solche Verfahrensweise gestaltet jedoch die nachgeschaltete Polymerisation sehr schwierig, da Stabilitätsprobleme, Koagulanfall usw. auftreten und die Absonderung des "nicht voremulgierten" Monomeren in technisch aufwendiger Weise erforderlich ist

und gleichzeitig durch zu große Teilchen Sedimentation in der Paste und schlechte Verarbeitungseigenschaften in den Finalprodukten auftreten.

Zur vollständigen Emulgierung, wie sie für eine gesicherte Polymerisation unerlässlich ist, werden auch hochtourige Kreiselpumpen verwendet, doch liegen die angegebenen Parameter der Emulgiertechnologie in einem Bereich, der technisch nicht üblich ist. Diese Verfahrensweise ist nur durch spezielle Konstruktionen und Technologien erreichbar und führt zu kleiner durchschnittlicher Teilchengröße sowie durch die Einstellung eines zu engen Teilchenspektrums zu ungenügenden Viskositäten. Die Einstellung des Fließverhaltens ist nicht variabel.

Der Zweck der Erfindung ist es, die Polymerisatqualität in zielgerichteter Weise einzustellen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Emulsionen des Vinylchlorids und/oder anderen Monomeren in Wasser durch entsprechende Vorbereitung der Polymerisationsmischung zu entwickeln, die zur gezielten Herstellung von Polymerisaten und Copolymerisaten des Vinylchlorids mit geeigneten Comonomeren für die Verarbeitung zu Plastisolen geeignet sind.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das oder die Monomere(n) vor der Polymerisation mit mehrstufigen Kreiselpumpen bei Temperaturen von 5 bis 30 °C emulgiert werden, wobei Drehzahl, Stufenzahl und Druck der Pumpe entsprechend einem vorgegebenen Fließ- und Viskositätsverhalten des Plastisols variiert werden.

Überraschenderweise führt der erfindungsgemäße Einsatz mehrstufiger Kreiselpumpen unter bestimmten Voraussetzungen zu Effekten, die nicht vorhersehbar waren. So läßt sich über die Variierung der Drehzahl, der Stufenzahl und des Drucks die Tröpfchengröße in gezielter Weise so beeinflussen, daß die Produktqualitäten entsprechend der späteren Verarbeitung einstellbar sind. Darüber hinaus läßt sich das Spektrum der Tröpfchengröße ebenfalls beliebig einstellen.

So ist es möglich, daß das Viskositäts- und Fließverhalten der Plastisole bei Emulgierung mit zweistufigen Kreiselpumpen bei Drucken von 6 bis 10 kp/cm^2 und Drehzahlen von 2500 bis 3000 U/min, mit dreistufigen Kreiselpumpen bei Drucken von 4 bis 10 kp/cm^2 und Drehzahlen von 1500 bis 3000 U/min und mit vierstufigen Kreiselpumpen bei Drucken von 2 bis 10 kp/cm^2 und Drehzahlen von 1000 bis 1500 U/min durch ein- oder mehrmaliges Umwälzen des Monomer-Wasser-Gemisches einzustellen.

Überraschend ist es auch, daß bei sonst konstanten Emulgierbedingungen mit steigenden Pumpendruckten in den angegebenen Bereichen die Rheologie der Plastisole in gewünschtem Maße von Dilatanz bis zu newtonschem oder pseudoplastischen Fließverhalten eingestellt werden kann.

Weiterhin ist es überraschend, daß die Temperatur bei den jeweiligen Pumpen im angegebenen Druckbereich den Emulgiereffekt beeinflusst. So kann es bei zu hohen Pumpenförderdrücken zu Qualitätsverschlechterungen bis zur Ausbildung von Koagulat kommen, was durch Absenkung der Temperatur bei sonst gleichen Emulgierbedingungen behoben werden kann, oder man erreicht beim gleichen Pumpentyp den analogen Emulgiereffekt mit höheren Temperaturen aber niedrigeren Pumpenförderdrücken.

Die Art der VC-Zugabe, d. h. Vorlage des Monomeren im Behälter vor der Emulgierung oder Zugabe während der Emulgierung auf der Saug- oder Druckseite der Pumpe, bestimmt sowohl das Tröpfchengrößenspektrum als auch besonders die dafür erforderliche Emulgierzeit, d. h. die Ökonomie des Verfahrens.

Ebenso wurde festgestellt, daß es prinzipiell möglich ist, die Polymerisationshilfsstoffe wie Emulgator und/oder Dispergator vor, während oder nach der Emulgierung zuzusetzen. Es muß nur dafür gesorgt werden, daß die Zugabe erfolgt, solange die gebildeten Monomertröpfchen in der gewünschten Größe vorliegen, um sie stabilisieren zu können.

Die Erfindung soll nachstehend an Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

In einen Autoklaven werden 200 Gew.-Teile Wasser, 1,5 Gew.-Teile Alkylsulfonat und 0,2 Gew.-Teile Dilauroylperoxid gegeben. Das System wird mit Stickstoff gespült und evakuiert. Nachdem 100 Gew.-Teile VC zudosiert sind, wird die Emulgierpumpe angestellt und das Gemisch 20 mal im Kreislauf umgewälzt. Danach wird bei 50 °C bis zu einem Umsatz von ca. 90 % polymerisiert und die Dispersion nach bekannten Verfahren aufgearbeitet, z. B. über Zentrifugen mit nachgeschalteter Trocknung. Nach dem jeweils eingesetzten Pumpentyp werden die in der folgenden Tabelle enthaltenen Ergebnisse erzielt. Dabei stellt der Fließindex ein Maß für die Rheologie des aus dem aufgearbeiteten PVC-Pulver hergestellten Plastisols dar, u. z. ist er das Verhältnis der mit dem Rotationsviskosimeter vom Typ "Rheotest 2" (VEB Prüfgeräte Werk Medingen) bei einer Scherbeanspruchung von 16 s^{-1} gemessenen Viskosität zu der bei 81 s^{-1} gemessenen Viskosität.

Werte ≥ 1 bedeuten also Pseudoplastizität, Werte < 1 Dilatanz und ein Wert $=1$ Newtonsches Fließen im untersuchten Scherbereich.

Stufenzahl d. Pumpe	Drehzahl d. Pumpe	Pumpendruck (Kp/cm ²)	Fließindex
2	3000	6	0,60
2	3000	10	0,95
2	2500	10	0,70
3	1500	4	0,65
3	1500	10	1,10
3	3000	4	0,90
4	1500	2	0,75
4	1500	10	1,25
4	1000	10	1,05

Beispiel 2

In einem Autoklaven werden 200 Gew.-Teile Wasser, 1,5 Gew.-Teile Alkylsulfonat und 0,2 Gew.-Teile Dilauroylperoxid gegeben. Das System wird mit Stickstoff gespült und evakuiert. Die Emulgierung wird begonnen, wobei eine zweistufige Kreiselpumpe verwendet wird, die mit einem Pumpenförderdruck von 10 kp/cm² arbeitet. Das VC wird sukzessive in die Druckseite der Pumpe eindosiert, die weitere Verfahrensweise erfolgt analog Beispiel 1.

Der gleiche Effekt, wie er im Beispiel 1 für eine derartige Pumpe nach 20 Umwälzungen eintritt, ist hier bereits nach 10 Umwälzungen des Gemisches erzielt.

Wird das VC auf der Saugseite der Pumpe zudosiert, muß vorher eine VC-Atmosphäre mit Sättigungsdruck im Autoklaven hergestellt werden. Dann sind zur Erzielung des gleichen Effektes unter den genannten Bedingungen dieses Beispiels nur 3 Umwälzungen erforderlich.

Beispiel 3

In einen Autoklaven werden 200 Gew.-Teile Wasser, 1,5 Gew.-Teile Alkylsulfonat und 0,2 Gew.-Teile Dilauroylperoxid gegeben. Das System wird mit Stickstoff gespült und evakuiert. 100 Gew.-Teile VC werden zudosiert. Mit einer zweistufigen Kreiselpumpe bei einem Pumpenförderdruck von 10 kp/cm^2 und einer Temperatur des Mediums von $30 \text{ }^\circ\text{C}$ wird die Emulgierung durchgeführt, das Gemisch wird 20 mal umgewälzt. Die Polymerisation läuft bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ bis zu 90 % Umsatz. Es zeigt sich ein Koagulanfall von ca. 5 % bez. auf Gesamt-PVC, die Viskosität der Pasten ist ebenfalls erhöht. Wird das Gemisch dagegen vor der Emulgierung auf 10 bis $15 \text{ }^\circ\text{C}$ gebracht und während der Emulgierung auf dieser Temperatur gehalten, enthält die Dispersion kein Koagulat und die Qualität entspricht den in Beispiel 1 für diese Pumpe angegebenen Wert.

Beispiel 4

In einen Autoklaven werden 200 Gew.-Teile Wasser, 0,5 Gew.-Teile Alkylsulfonat und 0,2 Gew.-Teile Dilauroylperoxid gegeben. Das System wird mit Stickstoff gespült und evakuiert. Die Emulgierung wird mit einer zweistufigen Kreiselpumpe mit einem Pumpenförderdruck von 6 kp/cm^2 durchgeführt bei einer Temperatur des Mediums von $15 \text{ }^\circ\text{C}$. Am Ende der Emulgierung werden noch 1 Gew.-Teil Alkylsulfonat zudosiert. Die weitere Verfahrensweise erfolgt gemäß Beispiel 1. Es werden die gleichen Produktqualitäten erreicht. Wird die zweistufige Kreiselpumpe mit einem Pumpenförderdruck von 10 kp/cm^2 gefahren, kann die gesamte Emulgiermenge, also 15 Gew.-Teile Alkylsulfonat, am Ende der Emulgierung zugesetzt werden bei Einhaltung der gewünschten Produktqualität.

Beispiel 5

Es wird die gleiche Verfahrensweise wie in Beispiel 1 angewendet. Lediglich am Ende der Emulgierung werden noch 0,1 Gew.-Teile eines Dispergators, z. B. Polyvinylalkohol, zudosiert, Damit wird eine zusätzliche Stabilisierung der Monomertröpfchen erreicht, was zu einer Verbesserung der Fahrweise und der Viskosität der Plastisole führt.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von Emulsionen des Vinylchlorids und/oder anderen Monomeren in Wasser zur gezielten Herstellung von Polymerisaten und/oder Copolymerisaten des Vinylchlorids mit geeigneten Comonomeren, die für Pasten und Plastisole mit bestimmten Viskositäts- und Fließverhalten geeignet sind, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die Monomere(n) vor der Polymerisation mit mehrstufigen Kreiselpumpen bei Temperaturen von 5 bis 30 °C emulgiert werden, wobei Drehzahl, Stufenzahl und Druck der Pumpe entsprechend einem vorgegebenen Viskositäts- und Fließverhalten des Plastisols variiert werden.