



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

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

⑪ CH 648 578 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 08 L 27/06
C 08 J 3/12
B 29 C 71/02

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer: 5961/81

㉔ Anmeldungsdatum: 15.09.1981

㉓ Priorität(en): 17.09.1980 DE 3034983

㉒ Patent erteilt: 29.03.1985

㉑ Patentschrift
veröffentlicht: 29.03.1985

㉒ Inhaber:
Chemische Werke Hüls Aktiengesellschaft, Marl 1
(DE)

㉑ Erfinder:
Boeke, Burkhard, Dr., Haltern 6 (DE)
Kalka, Josef, Dr., Herten (DE)
Smolinski, Manfred, Marl (DE)
Baukholt, Heinz, Dorsten 11 (DE)

㉑ Vertreter:
Schmauder & Wann, Patentanwaltsbüro, Zürich

㉑ Verfahren zur thermischen Nachbehandlung von verpastbaren Polymerisaten des Vinylchlorids.

㉑ Thermische Nachbehandlung verpastbarer Polymerisate des Vinylchlorids, wie sie durch Polymerisation in wässriger Emulsion und anschliessender Sprühtrocknung erhältlich sind, wobei 20 bis 60 Gewichtsprozent des sprühtrockneten Pulvers während 1 Sekunde bis 30 Minuten auf Temperaturen von 75 bis 110°C erwärmt und danach mit dem unbehandelten Teil des Pulvers wieder vereinigt werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur thermischen Nachbehandlung verpastbarer Polymerisate des Vinylchlorids, wie sie durch Polymerisation von Vinylchlorid und gegebenenfalls copolymerisierbarer Monomere in wässriger Emulsion und anschließender Sprühtrocknung erhältlich sind, dadurch gekennzeichnet, dass man 20 bis 60 Gewichtsprozent des sprühtrockneten Pulvers während einer Zeitspanne von 1 Sekunde bis 30 Minuten auf Temperaturen von 75 bis 110°C erwärmt und danach mit dem unbehandelten Teil des Pulvers wieder vereinigt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 30 bis 50 Gewichtsprozent des sprühtrockneten Pulvers erwärmt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man auf Temperaturen von 90 bis 100°C erwärmt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Sekunde bis 10 Minuten erwärmt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man den Teil des Pulvers, der einer Wärmebehandlung unterzogen wird, durch Förderung in einem heissen Gas erwärmt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man den Teil des Pulvers, der einer Wärmebehandlung unterzogen wird, in einem Wirbelschicht-trockner mit heissem Gas erwärmt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man den Teil des Pulvers, der einer Wärmebehandlung unterzogen wird, mit heissem Gas in einer Pulvermühle erwärmt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als heisses Gas heisse Luft einsetzt.

Es ist bereits bekannt, Polyvinylchlorid-Pulver, welche zur Pastenherstellung bestimmt sind, nachzubehandeln, indem man sie auf 30 bis 40°C oberhalb der Trocknertemperatur erhitzt (J. Delome, *Rév. Gén. Caoutch.* 40 (1963), Nr. 10, Seiten 1467 bis 1474). Polyvinylchlorid-Pulver, die dieser Behandlung unterworfen werden, ergeben nach Versetzen mit Weichmachern Pasten mit einer verbesserten Lagerstabilität (vgl. Beispiel 2, Tabelle). Da die Trocknertemperaturen normalerweise 55 bis 70°C betragen, bedeutet dies eine Erwärmung auf 85 bis 110°C.

Wie durch einen Vergleichsversuch gezeigt werden konnte (siehe Tabelle, Beispiel 2), führt eine solche Nachbehandlung zu Pasten mit unerwünschtem Fliessverhalten.

Es war daher völlig überraschend, dass die Viskosität von Polyvinylchlorid-Pasten, insbesondere im niedrigen Scherbereich, deutlich gesenkt werden kann, bei unverändert guter Lagerstabilität, durch ein Verfahren zur thermischen Nachbehandlung verpastbarer Polymerisate des Vinylchlorids, wie sie durch Polymerisation von Vinylchlorid und gegebenenfalls copolymerisierbarer Monomere in wässriger Emulsion und anschließender Sprühtrocknung erhältlich sind, das dadurch gekennzeichnet ist, dass 20 bis 60 Gewichtsprozent des sprühtrockneten Pulvers während einer Zeitspanne von 1 Sekunde bis 30 Minuten auf Temperaturen von 75 bis 110°C erwärmt und danach mit dem unbehandelten Teil des Pulvers wieder vereinigt werden. Vorzugsweise werden 30 bis 50 Gewichtsprozent des sprühtrockneten Pulvers erwärmt.

Insbesondere wird auf Temperaturen von 90 bis 100°C erwärmt. In einer weiteren optimalen Ausführungsform des Verfahrens wird 1 Sekunde bis 10 Minuten erwärmt. In einer

zweckmässigen Ausführungsform des Verfahrens wird man den betreffenden Teil des Pulvers dadurch erwärmen, dass man ihn mit heissem Gas fördert. In einer weiteren zweckmässigen Ausführungsform des Verfahrens wird man den betreffenden Teil des Pulvers in einem Wirbeltrockner mit heissem Gas erwärmen. In einer weiteren zweckmässigen Ausführung wird man den betreffenden Teil des Pulvers dadurch erwärmen, dass man ihn in einer Pulvermühle mit heissem Gas erwärmt.

Die Dauer der Temperatureinwirkung wird von der Höhe der Arbeitstemperatur bestimmt. Die Dauer der Temperatureinwirkung wird durch die einsetzende thermische Zersetzung des Polyvinylchlorid-Pulvers nach oben hin limitiert.

Hat das Medium, welches zur Wärmeübertragung eingesetzt wird, z.B. ein Gas, eine mässige Temperatur von ca. 90 bis etwa 100°C, so wird die Dauer der Einwirkung auf das Polyvinylchlorid-Pulver nach Minuten bemessen, um die gewünschte Behandlungstemperatur einzustellen; hat das Medium dagegen eine hohe Temperatur von z.B. 110 bis 170°C, wird i.a. eine Einwirkungsdauer auf das Polyvinylchlorid von 1 bis 10 Sekunden ausreichen.

Hat das Polyvinylchlorid-Pulver eine Behandlungstemperatur von 75 bis 85°C erhalten, kann die Behandlungsdauer ca. 5 bis 30 Minuten betragen. Eine längere Behandlungsdauer verbessert das Ergebnis nicht. Wird das Polyvinylchlorid auf ca. 90 bis 100°C erwärmt, so ist diesen Temperaturen eine Behandlungsdauer von 1 bis 300 Sekunden zuzuordnen. Bei Behandlungstemperaturen von beispielsweise 105 bis 110°C wird die Behandlungsdauer vorzugsweise etwa 1 Sekunde betragen.

Dispersionen die für die Sprühtrocknung verwendet werden können, sind in üblicher Weise durch Emulsionspolymerisation hergestellte Vinylchlorid-Homo- oder Copolymerisat-Dispersionen. Als Comonomere lassen sich z.B. einsetzen: Vinylacetat, Vinylidenchlorid, Vinylether, Acrylnitril und Acrylsäureester.

Das Comonomere kann im Copolymerisat bis zu 20, vorzugsweise zwischen 0,2 und 10 Molprozent anwesend sein.

Als Emulgatoren können alle für die Emulsionspolymerisation von Vinylchlorid üblichen Emulgatoren, wie Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylbenzolsulfonate und Salze von Fettsäuren eingesetzt werden.

Als Katalysatoren lassen sich die üblichen wasserlöslichen Perverbindungen einsetzen, wie H₂O₂, Kaliumpersulfat, sowie die Redoxsysteme, wie sie z.B. in Kainer, Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Mischpolymerisate, Springer-Verlag, 1965, Seite 47 ff., angegeben sind.

Die Dispersionen können übliche Emulgatormengen, beispielsweise 2 Gewichtsprozent, jedoch auch erheblich grössere, z.B. 3 bis 5 Gewichtsprozent, oder geringere Mengen, z.B. herab bis zu 0,3 Gewichtsprozent, enthalten. Der Feststoffgehalt der Dispersion hält sich gleichfalls in üblichen Grenzen. Er kann beispielsweise 30 bis 55 Gewichtsprozent, vorzugsweise soll er 40 bis 55 Gewichtsprozent betragen.

Die Verdüsung erfolgt in Sprühtrocknungstürmen üblicher Bauart, wie sie beispielsweise in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 1951, 1. Band, Seite 602 ff., beschrieben sind. Die Trocknerausgangstemperatur beträgt bei der Trocknung von Plastisolytypen im allgemeinen 55 bis 70°C, die Trocknereingangstemperatur 140 bis 180°C.

Bei Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens werden 20 bis 60 Gewichtsprozent des aus dem Sprühtrockner anfallenden, trocknen Polyvinylchlorid-Pulvers, vorzugsweise 30 bis 50 Gewichtsprozent, einer thermischen Nachbehandlung unterworfen. Die thermische Nachbehandlung kann prinzipiell in allen Apparaten erfolgen, mit deren Hilfe sich Wärme auf das Polyvinylchlorid-Pulver übertragen lässt. In einer zweckmässigen Ausführung wird das

Polyvinylchlorid-Pulver mit einem heissen Gasstrahl mittels einer Treibdüse, wie sie beispielsweise in «Technische Strömungslehre» von B. Eck, 1966, 7. Auflage, Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York, Seite 328, beschrieben ist, pneumatisch gefördert. Als Gase eignen sich alle Inertgase, vorzugsweise Stickstoff oder Luft. Die Fördergeschwindigkeit soll 15 bis 40 m/s betragen. Das Produkt/Luft-Verhältnis beträgt 1:5 bis 1:0,2, vorzugsweise 1:4 bis 1:0,5. Die Förderluft wird auf 90 bis 170°C erwärmt. Das Produkt/Luft-Verhältnis wird so eingestellt, dass sich die Produkttemperatur am Austritt der Förderleitung auf 75 bis 110°C einstellt, vorzugsweise auf 90 bis 100°C. Zur Erzielung des gewünschten Effekts ist eine Verweilzeit von 1 Sekunde und darüber notwendig.

Das so behandelte Polyvinylchlorid-Pulver wird anschliessend wieder mit 80 bis 40 Gewichtsprozent, vorzugsweise 70 bis 50 Gewichtsprozent, des unbehandelten Polyvinylchlorid-Pulvers vermischt.

In einer weiteren zweckmässigen Ausführungsform wird der betreffende Teil des Polyvinylchlorid-Pulvers in einem Wirbelschichttrockner, wie er beispielsweise in «Trockner und Trocknungsverfahren» von K. Kröll, 1959, 2. Band, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, Seite 281, beschrieben ist, mit heissem Gas behandelt. Die Anströmungsgeschwindigkeit des Gases, bezogen auf den freien Querschnitt, soll 0,4 bis 0,6 m/s betragen. Das anströmende Gas wird auf 95 bis 110°C erhitzt. Die Verweilzeit des Pulvers im Trockner wird zweckmässigerweise auf 5 bis 10 Minuten eingestellt. Die Polyvinylchlorid-Pulver-Temperatur am Trocknerausgang kann Werte von 75 bis 100°C annehmen.

In einer weiteren zweckmässigen Ausführungsform wird der thermisch nachzubehandelnde Polyvinylchlorid-Pulver-Anteil in einer Pulvermühle, beispielsweise einer Schlagstiftmühle, wie sie in «Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik» von W.R.A. Vauck und H. A. Müller, 1974, 4. Auflage, Verlag Theodor Steinkopff, Seite 265 ff., beschrieben ist, mit aufgeheizter Mahlluft erwärmt. Schlagstiftmühlen werden üblicherweise bei der Aufarbeitung von Pasten-Polyvinylchlorid-Pulvern eingesetzt. Die Mahlluft wird zweckmässigerweise auf 120 bis 140°C erhitzt, so dass sich das Polyvinylchlorid-Pulver auf 90 bis 110°C erwärmt, vorzugsweise auf 90 bis 100°C. Die Verweilzeit in der Mühle wird i.a. 1 bis 10 Sekunden betragen.

Der näheren Erläuterung des erfindungsgemässen Verfahrens dienen die folgenden Beispiele:

Beispiel 1

(Vergleichsbeispiel)

Ein Verdüsungsturm der üblichen Bauart mit etwa 50 m³ Inhalt wird mit 5 Zweistoffdüsen ausgerüstet. Die zu verdüsende Dispersion wird auf Basis einer Emulgatormischung aus Alkylsulfonat, Alkylsulfat und Alkylethersulfat polymerisiert, wie beschrieben in der DE-PS 2 428 706 im Beispiel 1. Die Dispersion hat einen Feststoffgehalt von 45% und einen Emulgatorgehalt von 2%, bezogen auf Polyvinylchlorid. Die Turmeingangstemperatur beträgt 160°C, die Turmausgangstemperatur 60°C, der Druck der Verdüsungsluft 4,2 bar, die Warmluftmenge 4500 Nm³/h, das Sprühverhältnis 3,0 kg Verdüsungsluft/kg Dispersion, die Leistung pro Düse 63 kg Dispersion pro Stunde.

Das getrocknete Polyvinylchlorid-Pulver wird über eine Siebmaschine mit einer Bspannung von 500 µm abgesiebt. Der abgeschiedene Grobanteil beträgt 1%. Aus 100 Gewichtsteilen des so erhaltenen Polyvinylchlorid-Pulvers und 60 Gewichtsteilen Di-2-ethylhexylphthalat (DOP) wird eine Paste hergestellt und deren Viskosität nach 2 und 24 Stunden Lagerung bei verschiedenen Schergeschwindigkeiten in einem Rotations-Rheometer (Gerät: Rheomat 30 der Firma

Contraves AG, Zürich) gemessen. Der Eindickfaktor EF ist ein Mass für die Lagerstabilität der Paste. Er wird ermittelt aus dem Quotienten des Viskositätswertes, bestimmt nach einer Lagerzeit von 24 Stunden, dividiert durch den Viskositätswert, bestimmt nach 2 Stunden, bei einer Schergeschwindigkeit von $D = 1 \text{ s}^{-1}$. Der Tabelle sind die Pastenviskositäten bei verschiedenen Schergeschwindigkeiten sowie der Eindickfaktor EF zu entnehmen.

Beispiel 2

(Vergleichsbeispiel)

Es wird wie im Beispiel 1 verfahren. Eine repräsentative Probe des getrockneten Polyvinylchlorid-Pulvers wird im Verlauf von 0,25 Stunden in einem Trockenschrank bei 90°C gelagert. Die Pastenviskosität des Pulvers, angepasst im Verhältnis 100:60, und der Eindickfaktor der Paste sind der Tabelle zu entnehmen.

Beispiel 3 a

(erfindungsgemäss)

Es wird wie im Beispiel 1 gearbeitet. 30 Gewichtsteile des sprühetrockneten Polyvinylchlorid-Pulvers werden mit einem auf 110°C erhitztem Luftstrahl mittels einer Treibdüse pneumatisch gefördert. Die Fördergeschwindigkeit beträgt 25 m/s, das Produkt/Luft-Verhältnis $1/2$. Die Temperatur des Polyvinylchlorid-Pulvers, gemessen am Ende einer 30 m langen Förderstrecke, stellt sich auf 90°C ein. Nach Abkühlen des Pulvers wird dieses mit 70 Gewichtsteilen des unbehandelten Pulvers wieder vereinigt. Die Dauer der Erwärmung auf $> 75^\circ\text{C}$ beträgt ca. 1,5 Sekunden. Die Pastenviskosität des abgemischten Pulvers, angepasst im Verhältnis 100:60, und der Eindickfaktor sind der Tabelle zu entnehmen.

Beispiel 3 b

(erfindungsgemäss)

Es wird wie im Beispiel 3 a verfahren, jedoch das Mischungsverhältnis von thermisch nachbehandeltem zu unbehandeltem Pulver beträgt 50 Gewichtsteile zu 50 Gewichtsteilen. Pastenviskosität und Eindickfaktor des Pulvers sind der Tabelle zu entnehmen.

Beispiel 4

(erfindungsgemäss)

Es wird wie im Beispiel 1 gearbeitet. 50 Gewichtsteile des sprühetrockneten Pulvers werden kontinuierlich durch einen Wirbelschichttrockner gefahren, der mit einem 0,5 m² grossen Wirbelboden ausgerüstet ist. Die Anströmungsgeschwindigkeit der auf 100°C aufgeheizten Luft beträgt 0,5 m/s, bezogen auf den freien Querschnitt. Die Temperatur des Pulvers stellt sich auf 90°C ein. Die Verweilzeit des Pulvers im Wirbelschichttrockner wird auf 5 Minuten eingestellt. Die Dauer der Erwärmung auf $> 75^\circ\text{C}$ beträgt 5 Minuten. Im Anschluss an die thermische Behandlung wird das Pulver mit 50 Gewichtsteilen des unbehandelten Pulvers abgemischt. Die Pastenviskosität, angepasst im Verhältnis 100:60, und der Eindickfaktor des Pulvers sind der Tabelle zu entnehmen.

Beispiel 5

(erfindungsgemäss)

Es wird wie im Beispiel 1 verfahren. 50 Gewichtsteile des sprühetrockneten Polyvinylchlorid-Pulvers werden einer Schlagstiftmühle (Typ: HZ der Firma Condux) zugeführt. Die Mühle wird mit 150 kg Polyvinylchlorid-Pulver pro Stunde bei einer Rotorumdrehung von 3000 Upm beaufschlagt. Die Mahlluft wird auf 130°C aufgeheizt und mit 200 Nm³/h durch die Mühle geleitet. Die Temperatur des Polyvinylchlorid-Pulvers, gemessen am Mühlenaustritt, stellt

sich auf 95°C ein. Die Dauer der Erwärmung auf > 75°C beträgt 1,1 Sekunden. Im Anschluss an die thermische Behandlung werden 50 Gewichtsteile des Polyvinylchlorid-Pulvers mit 50 Gewichtsteilen des unbehandelten Polyvi-

nylchlorid-Pulvers vermischt. Die Pastenviskosität und der Eindickfaktor des abgemischten Polyvinylchlorid-Pulvers sind der Tabelle zu entnehmen.

Tabelle

Beispiel	Pastenviskosität (PVC/DOP-Verhältnis 100/60 in dPa s bei Schergeschwindigkeit D in s ⁻¹)								Eindickfaktor EF (η 24 h / η 2 h)
	D = 0,3		D = 1		D = 10		D = 100		
	2 h	24 h	2 h	24 h	2 h	24 h	2 h	24 h	
1 (unbehandelt)	160	350	69	175	40	85	34	54	2,5
2 (Stand der Technik)	80	88	160	190	500	600	250	290	1,2
3 a	57	125	42	78	32	55	30	48	1,9
3 b	52	52	40	42	38	43	38	44	1,1
4	50	50	40	44	36	46	36	46	1,1
5	48	53	42	46	40	45	40	45	1,1