



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **240 998 A3**4(51) C 08 F 114/06
C 08 F 14/06
C 08 F 2/20

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 F / 238 425 7

(22) 25.03.82

(45) 26.11.86

(71) VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD

(72) Noßke, Lutz, Dr. Dipl.-Chem.; Kaltwasser, Hans, Dr. Dipl.-Chem.; Kuhlwilm, Volker, Dipl.-Chem.; Klodt, Rolf-Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Kreißl, Siegfried, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Polymerisation von Vinylchlorid

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation von Vinylchlorid in Abwesenheit solcher Mengen von anderen radikalisch polymerisierbaren Monomeren, die zur Bildung von Copolymerisaten notwendig sind, in wässriger Phase und unter Verwendung bekannter Initiatoren bzw. Initiatorsystemen, indem in einem der eigentlichen Polymerisation vorgelagerten Polymerisationsabschnitt in Gegenwart von 0,001 bis 2,0 Ma.-%, bezogen auf die wässrige Phase, wasserlöslicher oder teilweise wasserlöslicher, bekannter, radikalisch polymerisierbarer Monomere bzw. deren Mischungen begonnen wird, wobei die Polymerisation in bekannter Weise so gesteuert wird, daß mit Erreichen der vorgegebenen Polymerisationstemperatur, die neben dem zu polymerisierenden Vinylchlorid zugegebenen Monomeren weitgehend homopolymerisiert sind. Als weitere Monomere bzw. deren Mischungen können Acrylverbindungen, wie Acrylsäure, Acrylamid, Methyl-, Ethyl-, n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Glycolmonoacrylat, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, weiterhin Maleinsäureanhydrid, Maleinate, Fumarate, Vinylmonomere aus der Reihe der Vinylester, wie Vinylacetat, der Vinylether, wie Vinylisobutylether und Vinylaromaten, wie Styren, verwendet werden.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Polymerisation von Vinylchlorid

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation von Vinylchlorid in Abwesenheit solcher Mengen von anderen polymerisierbaren Monomeren, die zur Bildung von Copolymerisaten notwendig sind, in wässriger Phase und unter Verwendung bekannter Initiatoren bzw. Initiatorsystemen, wobei Homopolymerisate mit vorgegebener Teilchengröße und Porosität erhalten werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid bzw. die Herstellung von Copolymerisaten auf der Basis von Vinylchlorid wird im technischen Maßstab in Gegenwart von Dispergatoren zur Herstellung und Stabilisierung der Vinylchlorid/Polyvinylchlorid-Suspension in der wässrigen Phase durchgeführt. Dabei bestimmt u.a. die Eigenschaft des Dispergatorsystems die Verteilung des oder der Monomeren in der wässrigen Phase, die Morphologie des PVC-Korns, insbesondere seine Porosität, die Korngrößenverteilung, aber auch die Thermostabilität des Polymerisates.

Als Dispergatoren kommen u.a. Celluloseäther, wie sie in der DE-OS 2 412 014 beschrieben werden, in Frage. Des weiteren werden Celluloseäther im Gemisch mit teilverseiftem Polyvinylacetat (DD-PS 145 539) oder nur Polyvinylacetat (DE-AS 1 142 238) verwendet.

Zur Erzielung von hohen Porositäten werden zusätzlich aliphatische bzw. aromatische Kohlenwasserstoffe bzw. Alkohole eingesetzt (US-PS 2 875 186, 3 488 328).

Weiterhin ist bekannt, durch Zusatz langkettiger Fettsäuren bzw. deren Ester oder durch Zusatz ionogener bzw. nichtionogener oberflächenaktiver Substanzen, oftmals kombiniert mit weiteren Zusätzen, wie Reduktionsmittel zum Polymerisationsgemisch die Weichmacheraufnahmefähigkeit zu erhöhen. (DE-OS " 365 134, 2 151 703, DE-PD 1 545 179, DE-OS 2 244 985, 2 143 604) beschrieben wird auch die Kombination von Suspensionsstabilisatoren zur Beeinflussung der Weichmacheraufnahmefähigkeit. (US-PS 3 879 365, DE-AS 1 720 328, DE-OS 2 209 592)

Ein Polyvinylchlorid mit einem hohen Schüttgewicht, geringer Porosität und einer relativ breiten Korngrößenverteilung wird bei der Verwendung von Styrol/Maleinsäureanhydrid-Copolymerisaten als Dispergator erhalten. (DD PS 13 583, 14 358)

Nachteil dieser Verfahren ist es, daß als Hauptbestandteil der verwendeten Dispergatorsysteme makromolekulare Verbindungen eingesetzt werden müssen, deren Herstellung nur über komplizierte Prozesse möglich ist. daraus resultiert, daß die so hergestellten Dispergatoren in ihrem Eigenschaftsbild starken Schwankungen unterworfen sind, was sich wiederum negativ auf die Produkteigenschaften auswirkt. Ein weiterer Gesichtspunkt ist der hohe Aufwand zur Herstellung dieser Dispergatoren.

Ziel der erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung von Vinylchlorid-Homopolymerisaten mit vorgegebener Teilchengröße und Porosität unter Verwendung bekannter Initiatoren bzw. Initiatorsystemen, bei vermindertem Aufwand.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid (VC) in wässriger Phase, unter Verwendung bekannter Radikale bildender Initiatoren bzw. Initiatorsystemen und in Abwesenheit solcher Mengen weiterer bekannter radikalisch polymerisierbarer Monomere, die zur Ausbildung von Copolymerisaten notwendig sind, zu entwickeln, das es gestattet, VC-Homopolymerisate mit vorgegebener Teilchengröße und Porosität herzustellen.

- Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, indem in einem der eigentlichen Polymerisation vorgelagerten Polymerisationsabschnitt in Gegenwart von 0,001 bis 2,0 Masse%, bezogen auf die wässrige Phase, wasserlöslicher oder teilweise wasserlöslicher bekannter radikalisch polymerisierbarer Monomere, bzw. deren Mischungen, die Polymerisation begonnen wird, wobei die Polymerisation in bekannter Weise so gesteuert wird, daß mit Erreichen der vorgegebenen Polymerisationstemperatur die neben dem zu polymerisierenden VC zugegebenen Monomeren weitgehend homopolymerisiert sind.

Als Monomere, bzw. deren Mischungen können z. B. Acrylverbindungen, wie Acrylsäure, Acrylamid, Methyl-Ethyl-, n-Butyl-, Ethylhexylacrylat, Glycolmonoacrylat, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, weiterhin Maleinsäureanhydrid, Maleinate, Fumarate, Vinylmonomere aus der Reihe der Vinylester wie Vinylacetat, der Vinylether wie Vinylisobuthylether und Vinylaromaten wie Styren verwendet werden.

Die Polymerisation wird in der Weise durchgeführt, indem die Temperatur des Polymerisationsansatzes am Beginn der Polymerisation unterhalb der Polymerisationstemperatur des Vinylchlorids gehalten wird. Diese Temperatur wird solange aufrechterhalten, bis die zugegebenen Monomeren weitgehend homopolymerisiert sind. Danach wird die Temperatur auf die Polymerisationstemperatur des Vinylchlorids, entsprechend dem vorgesehenen Eigenschaftsniveau erhöht und zu Ende polymerisiert, ohne daß

es zu einer nachweisbaren Bildung von Copolymerisaten der neben dem VC zugegebenen Monomeren kommt. Der Zusatz von Dispergatoren ist nicht erforderlich.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 bis 6

Ein sauerstofffrei gespülter Rührautoklav wird beschickt mit 400 Teilen Wasser, 200 Teilen VC, 0,002 Teilen Isopropanol, 0,1 Teilen Kaliumpersulfat, 0,7 Teilen Natriumdisulfit, 10^{-6} Teilen Kupfersulfat, 0,04 Teilen Lauroylperoxid, 0,03 Teilen Dicetylperoxidicarbonat und nach Tabelle 1 zugegebenen Mengen an weiteren Monomeren. Polymerisiert wird unter Rühren 1 Stunde bei 318 K und 5 Stunden bei 336 K.

Beispiel 7 bis 10

Chargiert und polymerisiert wird nach Beispiel 1 bis 6, hinzugefügt werden 0,38 Masse-% Acrylsäure und 0,25 Masse-% bezogen auf die wässrige Phase einer weiteren monomeren Verbindung entsprechend Tabelle 2.

Beispiel 11 bis 13

Es wird nach Beispiel 1 bis 6 chargiert und polymerisiert, hinzugefügt werden 0,25 Masse-% Acrylsäure und 0,25 Masse-% bezogen auf die wässrige Phase, ein weiteres Monomeres nach Tabelle 3.

Beispiel 14 bis 17

Es wird verfahren wie im Beispiel 1 bis 6 ausgeführt, hinzugefügt werden ein weiteres Monomeres und ein Hilfsdispergator entsprechend Tabelle 4.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Monomeres neben VC	Masse % bezogen auf die wässr. Phase	Zentrifugen- Weichmacheraufn. %	Schüttgewicht (g/l)	mittlerer Korndurchmesser c µm	Verteilungs- breite F
1	Acrylamid	0,58	34,7	410	170	1,84
2	Acrylamid	1,00	119,0	217	195	2,70
3	Acrylsäure	0,25	80	290	20	-
4	Acrylsäure	1,00	49	220	165	2,5
5	-	-	48	446	260	3,7
6	Vinylacetat	0,38	70,5	265	146	2,8

c - mittlerer Korndurchmesser der Gaußverteilung

F- Verteilungsbreite der Gaußverteilung, die sich errechnet aus

$$F = \frac{G \cdot d_5}{G \cdot d_{95}}$$

d - Korndurchmesser

G - Summengewicht der Siebfraction

Tabellen 2 und 3

Beispiel Nr.	Monomeres	Zentrifugen- weichmacheraufn. %	Schüttge- wicht g/l	mittlerer Korn- durchmesser µm	Verteilungs- breite c
7	Acrylsäure	48.2	305	160	4.5
8	Methylmeth- acrylat	51.1	245	180	2.1
9	Methylacrylat	44.6	275	240	1.94
10	Vinylacetat	65.6	275	320	1.81
11	Methylacrylat	14.4	600	360	3.9
12	Methylmeth- acrylat	19.9	490	135	3.0
13	Butylacrylat	5.6	630	580	7.1

Tabelle 4

Beispiel Nr.	Monomeres	Hilfsdispersgator	Zentrifugen- weichmacher- aufnahme %	Schütt- gewicht	mittlerer Korndurch- messer μm	Verteilungs- breite σ
14	0,38 Masse % Acrylamid	0,2 Teile Fett- säureglycerin- ester	114	290	190	4,2
15	0,38 Masse % Acrylamid	0,09 Teile Sorbi- tarnonolaurat	31,7	402	146	2,6
16	0,25 Masse % Acrylsäure	0,2 Teile Fett- säureglycerinester	15,8	640	450	2,8
17	0,25 Masse % Acrylsäure	0,09 Teile Sorbi- tarnonolaurat	23,3	4450	260	2,6

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Polymerisation von Vinylchlorid in Abwesenheit solcher Mengen von anderen radikalisch polymerisierbaren Monomeren, die zur Bildung von Copolymerisaten notwendig sind, in wässriger Phase und unter Verwendung bekannter Initiatoren bzw. Initiatorsystemen, gekennzeichnet dadurch, daß in einem der eigentlichen Polymerisation vorgelagerten Polymerisationsabschnitt in Gegenwart von 0,001 bis 20 Masse % bezogen auf die wässrige Phase, wasserlöslicher oder teilweise wasserlöslicher bekannter radikalisch polymerisierbarer Monomere bzw. deren Mischungen begonnen wird, wobei die Polymerisation in bekannter Weise so gesteuert wird, daß mit Erreichen der vorgegebenen Polymerisationstemperatur die neben dem zu polymerisierenden Vinylchlorid zugegebenen Monomeren weitgehend homopolymerisiert sind.
2. Verfahren zur Polymerisation von Vinylchlorid nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Monomere bzw. deren Mischungen Acrylverbindungen, wie Acrylsäure, Acrylamid, Methyl-, Ethyl-, n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Glycolmonoacrylat, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, weiterhin Maleinsäureanhydrid, Maleinate, Fumarate, Vinylmonomere aus der Reihe der Vinylester wie Vinylacetat der Vinylether wie Vinylisobutylether und Vinylaromaten wie Styren, verwendet werden.