



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 292 464 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 F 114/06  
C 08 F 2/18

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 08 F / 338 673 1 (22) 14.03.90 (44) 01.08.91

(71) siehe (73)

(72) Falk, Manfred, Dipl.-Chem.; Kiesel, Volker, Dr. Dipl.-Chem.; Krieger, Renate, Dipl.-Chem.; Schirge, Harald,  
Dr. Dipl.-Chem.; Schlegel, Roland, Dr. Dipl.-Chem.; Schöneberg, Brigitte, DE

(73) Buna AG, O - 4212 Schkopau, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von PVC-Pastenprodukten

(55) PVC-Pastenprodukt; Mikrosuspensions-PVC; Peroxidcarbonat; öllösliche Metallverbindung der I. bis VIII. Nebengruppe des PSE + wasserlösliche Metallverbindung der I. bis VIII. Nebengruppe des PSE + Nebengruppe des PSE; Reduktionsmittel; Emulgator; Umsatz; Plastisol; Raum-Zeit-Ausbeute

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von PVC-Pastenprodukten für die Bereitung hochweicher Schäume für Beschichtungen und Beläge nach dem Mikrosuspensionsverfahren. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren gelöst, bei dem in bekannter Weise 0,03 bis 0,3 Masseanteile in % Diacylperoxide bezogen auf das Monomere und/oder 0,005 bis 0,05 Masseanteile in % Peroxidkarbonate bezogen auf das Monomere, 0,005 bis 0,3 Mol/Mol einer öllöslichen und/oder wasserlöslichen Metallverbindung der I. bis VIII. Nebengruppe des PSE bezogen auf die Peroxoverbindungen und 2 bis 50 Mol/Mol eines wasser- und/oder partiell öllöslichen Reduktionsmittels bezogen auf die Metallverbindung sowie bekannte Emulgatoren in Masseanteilen in % von 0,5 bis 3,0 bezogen auf das Monomere eingesetzt werden. Erfindungsgemäß wird bei einer Polymerisationstemperatur von 320 bis 328 K bis zu einem Umsatz von 20 Masseteilen in % nur 1 bis 70 Masseteile in % der für eine Umsatzgeschwindigkeit von 8 bis 15 %/h herkömmlich notwendigen Menge an Reduktionsmittel intermittierend oder kontinuierlich zugesetzt. Die erfindungsgemäße Arbeitsweise liefert nach dem Prinzip der Mikrosuspensionspolymerisation in überraschender Weise PVC-Pastenprodukte, die Plastisole mit sehr hohen Viskositäten bilden und zur Bereitung hochweicher Schäume mit ausgezeichneten verarbeitungstechnischen Eigenschaften geeignet sind. Gleichzeitig gelingt es, mit dieser Arbeitsweise den Reaktionsverlauf so zu beeinflussen, daß eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute erreicht wird.

#### Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von PVC-Pastenprodukten für die Bereitung hochweicher Schäume nach dem Prinzip der Mikrosuspensionspolymerisation unter Verwendung eines Massenanteils von 0,03 bis 0,3% Diacylperoxide bezogen auf das Monomere und/oder 0,005 bis 0,05 Masseanteile in % Peroxidkarbonate bezogen auf das Monomere, 0,005 bis 0,3 Mol/Mol einer öllöslichen und/oder wasserlöslichen Metallverbindung der I, bis VIII. Nebengruppe des PSE, vorzugsweise einer Kupferverbindung, bezogen auf die Peroxoverbindungen und 2 bis 50 Mol/Mol eines wasser- und/oder partiell öllöslichen Reduktionsmittels, vorzugsweise Ascorbinsäure, bezogen auf die Metallverbindung sowie bekannten Emulgatoren in Masseanteilen in % von 0,5 bis 3,0 bezogen auf das Monomere, **gekennzeichnet dadurch**, daß bei einer Polymerisationstemperatur von 320 bis 328 K bis zu einem Umsatz von 20 Masseanteilen in % nur 1 bis 70 Masseanteile in % der für eine Umsatzgeschwindigkeit von 8 bis 15%/h herkömmlichen Menge an Reduktionsmittel zugesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Reduktionsmittel kontinuierlich zugesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Reduktionsmittel intermittierend zugesetzt wird.

#### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von PVC-Pastenprodukten für die Bereitung hochweicher Schäume für Beschichtungen und Beläge nach dem Mikrosuspensionsverfahren.

#### Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, PVC-Pasten, d. h. Gemische aus Polyvinylchlorid und Weichmacher, unter Verwendung chemischer Treibmittel zu verschäumen und dabei feinporige geschlossenzellige Strukturen zu erhalten (Kunststoffe 68 [1978] 12, 800). Zur Erzielung ausreichender Verschäumbarkeiten ist die Verwendung von speziellen oberflächenaktiven Stoffen beschrieben, wie z. B. Kaliumsalze der Alkylbenzolsulfonsäure (DE-OS 2246508), Zink- bzw. Strontiumsalze von Carbonsäuren (DE-OS 2538389 und US 3795634). Diese Spezialprodukte erfordern jedoch besondere Herstellungsverfahren.

Es ist weiterhin bekannt, mit üblichen Emulgatoren bzw. Emulgatorkombinationen schaumfähige Produkte nach dem kontinuierlichen Emulsionsverfahren herzustellen (DE-OS 2428706), die jedoch nur mittlere Pastenviskositäten bei geringer thermischer Stabilität ergeben.

Es ist auch bekannt, nach dem Mikrosuspensionsverfahren schaumfähige Produkte herzustellen. So wird durch eine Emulgatorkombination mit Carbonsäuren die Verschäumung niedrig- und mittelviskoser Plastisole erreicht (DD-WP 216941). Auch durch Zugabe von Metabisulfiten zu Latices werden die Schaumqualitäten von Mikrosuspensionsprodukten verbessert (US 4186259), wobei jedoch die Latexstabilität bei niedrigen Emulgatorgehalten nicht ausreichend ist.

Für die Herstellung verschäumbarer Beschichtungen mit verbesserten anwendungstechnischen Eigenschaften ist der Einsatz hochviskoser PVC-Pasten erforderlich.

Es ist bekannt, hochviskose Pastenprodukte nach dem diskontinuierlichen Emulsionsverfahren (DE-OS 2428706) herzustellen, die sich zu verschäumbaren Beschichtungen hoher Qualität verarbeiten lassen, für das Mikrosuspensionsverfahren ist das bislang nicht möglich.

Ein weiteres Problem ist der stark autokatalytische Charakter der Vinylchloridpolymerisation. Die aufgrund der stark ansteigenden Reaktionsgeschwindigkeit, vor allem im Bereich hoher Umsätze, auftretenden Wärmemengen, schränken, speziell bei großtechnischen Anlagen, die Raum-Zeit-Ausbeute wesentlich ein.

Es sind Verfahren bekannt, die beim Einsatz von öllöslichen Initiatoren und speziellen Redoxsystemen (US-PS 3985718, US-PS 3954664) bestehend aus Metallchelateverbindungen und Elektronendonatoren sowie Komplexbildnern eine gleichmäßige Reaktionsgeschwindigkeit ermöglichen sollen. Diese Verfahren sind für technischen Polymerisationen jedoch aufgrund der hohen Einsatzmengen der verwendeten Hilfsstoffe sowohl in qualitativer als auch in ökonomischer Hinsicht bezogen auf das Endprodukt nicht geeignet.

Zur Vergleichmäßigung des Reaktionsverlaufs der Vinylchloridpolymerisation ist auch ein Verfahren bekannt (DD-WP 152347) bei dem unter Verwendung von Diacylperoxiden und Peroxidcarbonaten sowie einem Redoxsystem, bestehend aus einer öllöslichen und/oder wasserlöslichen Metallverbindung der I.-VIII. Nebengruppe des PSE in Mengen von 0,005 bis 0,1 Mol/Mol Initiator, die vor oder während der Polymerisation zugesetzt wird, und einem wasserlöslichen und/oder teilweise öllöslichen Reduktionsmittel in Mengen von 2 bis 100 Mol/Mol der Metallverbindung, intermittierend oder kontinuierlich zugesetzt wird. Dieses Verfahren liefert aber generell niedrigviskose Pastenprodukte, die nicht zur Herstellung verschäumbarer Beschichtungen mit den geforderten qualitativen Niveau geeignet sind.

Es muß somit festgestellt werden, daß es bislang nicht möglich ist, durch Polymerisation von Vinylchlorid in Mikrosuspension ein hochproduktives Verfahren zur Bereitung von hochviskosen Pastenprodukten zur Herstellung von verschäumbaren Beschichtungen hoher Qualität entsprechend den anwendungstechnischen Anforderungen durchzuführen.

Aber gerade der ökonomische Hintergrund bei der Herstellung der verschiedensten PVC-Pastentypen erfordert für einen potentiellen Produzenten, dies möglichst nach einem Verfahrensprinzip und einer einheitlichen Technologie bei einer gleichzeitig hohen Produktivität durchzuführen. Das ist nach dem bisherigen Stand der Technik nicht möglich.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung von PVC-Pastenprodukten für die Bereitung hochweicher Schäume mit ausgezeichneten verarbeitungstechnischen Eigenschaften, bei gleichzeitiger hoher Produktivität des Verfahrens.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von PVC-Pastenprodukten nach dem Prinzip der Mikrosuspensionspolymerisation zu entwickeln, das zu Produkten mit besonders hoher Plastisolviskosität führt, wobei der Reaktionsablauf so zu beeinflussen ist, daß eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute gewährleistet wird. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, indem bei einer Polymerisationstemperatur von 320 bis 328 K bis zu einem Umsatz von 20 Masseanteile in % nur 1 bis 70 Masseanteile in % der für eine Umsatzgeschwindigkeit von 8 bis 15%/h herkömmlichen Menge an Reduktionsmittel intermittierend oder kontinuierlich zugesetzt wird. Die erfindungsgemäße Arbeitsweise liefert nach dem Prinzip der Mikrosuspensionspolymerisation in überraschender Weise PVC-Pastenprodukte, die Plastisole mit sehr hohen Viskositäten bilden und zur Bereitung hochweicher Schäume mit ausgezeichneten verarbeitungstechnischen Eigenschaften geeignet sind. Gleichzeitig gelingt es, mit dieser Arbeitsweise den Reaktionsablauf so zu beeinflussen, daß eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute erreicht wird.

### Ausführungsbeispiele

#### Beispiel 1

In einem Druckkessel von 10 m<sup>3</sup> Inhalt werden 4,2 t Wasser, 4,4 t Vinylchlorid, 2,64 kg Dilauroylperoxid und 0,53 kg Dicytylperoxidcarbonat sowie 44 kg Natriumlaurylsulfat und 22 kg eines Alkylsulfonates vorgelegt.

Die Mischung wird in bekannter Weise mittels einer Homogenisierereinrichtung auf die entsprechende Teilchengröße emulgiert und danach auf eine Polymerisationstemperatur von 323 K aufgeheizt. Während der Aufheizphase werden dem Ansatz 72 g CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O als wäßrige Lösung zugesetzt.

Die Rührung erfolgt mittels Schrägblattrührer bei Umfangsgeschwindigkeiten von 0,25 bis 0,5 m/s. Kurz vor Erreichen der Polymerisationstemperatur wird mit der Dosierung der reduzierenden Komponente, einer 0,16%igen Ascorbinsäurelösung, begonnen. Die Dosierung erfolgt so, daß während der ersten 4 h eine Menge von 4 l/h in den weiteren 4 h eine Menge von 8 l/h und in den letzten 4 h eine Menge von 6 l/h in den Polymerisationskessel eingespeist werden.

Nach Beendigung der Polymerisation ergibt sich ein Latex mit einem Feststoffgehalt von 47,2%, was einem realen Umsatz von 85,3% entspricht. Die Aufarbeitung des Latex erfolgt über Zerstäubungstrocknung.

Eine Paste, hergestellt aus 50 Teilen PVC und 50 Teilen DOP, hat eine Viskosität von 142 500 mPas bei einem Schergefälle von 0,33 s<sup>-1</sup> und eine Viskosität von 13 800 mPas bei einem Schergefälle von 48,6 s<sup>-1</sup>.

#### Beispiel 2 und 3

Es wird analog wie im Beispiel 1 gearbeitet. Die Dosierung der Ascorbinsäurelösung erfolgt laut den Angaben in Tabelle 1. Die erhaltenen Latex- und Produktparameter sind ebenfalls aus Tabelle 1 zu ersehen.

Tabelle 1

	Dosierung der Ascorbinsäure		FS (%)	Umsatz (%)	Viskositäten (mPas) PVC:DOP = 50:50 Dr = 0,33 s <sup>-1</sup> 48,6 s <sup>-1</sup>	
	Zeit	Menge				
Beispiel 2	2,5 h	6 l/h	47,8	87,4	125 000	10 800
	1,5 h	10 l/h				
	2 h	8 l/h				
	4 h	6 l/h				
Beispiel 3	2 h	4 l/h	47,5	86,4	160 000	12 600
	2 h	2 l/h				
	2 h	4 l/h				
	4 h	8 l/h				
	2 h	6 l/h				

#### Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Es wird analog wie im Beispiel 1 gearbeitet. Die Zugabe der Ascorbinsäure erfolgt jedoch nach dem üblichen Dosierregime, bei dem eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit von 8%/h Umsatz erreicht wird. Dabei werden 4 h lang eine Menge von 10 l/h dosiert, danach weitere 3 h 8 l/h und am Ende nochmals 3 h 6 l/h zugesetzt.

Nach Beendigung der Polymerisation ergibt sich ein Latex mit einem Feststoffgehalt von 47,4%, was einem Umsatz von 86,0% entspricht.

Nach der Aufarbeitung des Latex mittels Zerstäubungstrocknung ergaben sich folgende Viskositäten für die aus diesem Produkt hergestellten Pasten.

Verhältnis PVC:DOP = 50:50

= 18 200 mPas bei Dr. = 0,33 s<sup>-1</sup>

= 3 650 mPas bei Dr. = 48,6 s<sup>-1</sup>.