



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **220 609 A1**

4(51) C 08 J 3/14

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 J / 254 397 1 (22) 31.08.83 (44) 03.04.85

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Institut für Polymerenchemie, 1530 Teltow-Seehof, Kantstraße 55, DD

(72) Kückler, Hartmut, Dr.; Hilke, Rainer; Herma, Heinz, Dr.; Bischof, Claus, Prof. Dr.; Schneider, Jürgen, DD

(54) **Verfahren zur Herstellung feinteiliger poröser Polyolefinpolymerisat- und copolymerisatpulver**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung feinteiliger poröser Polyolefinpolymerisat- und -copolymerisatpulver mit dem Ziel und der Aufgabe feinteilige, in der Größe der spezifischen Oberfläche einstellbare, nicht oder wenig aggregierte Pulver mit einer Korngrößenverteilung von 1 bis $\leq 70\mu\text{m}$ nach dem Löse-Fäll-Verfahren zu erhalten. Hierbei werden die Polyolefinpolymerisate und -copolymerisate im Gemisch aus aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Alkoholen unter Rühren gelöst und die Lösung in einer definierten Zeit abgekühlt. Das Pulver findet Anwendung als polymeres Sorbens.



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **220 609 A1**

4(51) C 08 J 3/14

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 J / 254 397 1	(22)	31.08.83	(44)	03.04.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Institut für Polymerenchemie, 1530 Teltow-Seehof, Kantstraße 55, DD

(72) Kuchler, Hartmut, Dr.; Hilke, Rainer; Herma, Heinz, Dr.; Bischof, Claus, Prof. Dr.; Schneider, Jürgen, DD

(54) **Verfahren zur Herstellung feinteiliger poröser Polyolefinpolymerisat- und copolymerisatpulver**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung feinteiliger poröser Polyolefinpolymerisat- und -copolymerisatpulver mit dem Ziel und der Aufgabe feinteilige, in der Größe der spezifischen Oberfläche einstellbare, nicht oder wenig aggregierte Pulver mit einer Korngrößenverteilung von 1 bis $\leq 70\mu\text{m}$ nach dem Löse-Fäll-Verfahren zu erhalten. Hierbei werden die Polyolefinpolymerisate und -copolymerisate im Gemisch aus aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Alkoholen unter Rühren gelöst und die Lösung in einer definierten Zeit abgekühlt. Das Pulver findet Anwendung als polymeres Sorbens.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Zur PS Nr. 220 609

ist eine Zeitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs.1 d.Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung feinteiliger poröser Polyolefinpolymerisatpulver und -copolymerisatpulver im Korngrößenbereich von 1 bis $\approx 70\mu\text{m}$ nach dem Löse-Fäll-Verfahren, **gekennzeichnet dadurch**, daß diese Pulver durch Lösen der Polyolefinpolymerisate und -copolymerisate unter Rühren in einem Gemisch aus Lösungsmittel und Fällungsmittel, mit 57 bis 72 Vol.-% Lösungsmittel im Gemisch, im Konzentrationsbereich von 8 bis 14 Ma.-%, wobei als Lösungsmittel aliphatische, mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen oder aromatische Kohlenwasserstoffe und als Fällungsmittel Alkohole mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, deren Siedepunkt um 10 bis 25K über dem des Lösungsmittels liegt, nach einer Lösedauer von 15 bis 60 min, beim Siedepunkt des Azeotrops, anschließendem Abkühlen auf 315 bis 330K innerhalb von 10 bis 60 min, sowie weiterem, zeitlich nicht limitierten Abkühlen auf $\approx 293\text{K}$ und nachfolgendem Abtrennen und Trocknen nach bekannten Verfahren erhalten werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Polyolefinpolymerisate und -copolymerisate Hochdruckpolyethylen, Polypropylen, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und Gemische aus diesen Polymeren eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als aromatische Kohlenwasserstoffe Methyl- und/oder Dimethylbenzen eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung feinteiliger poröser Polyolefinpolymerisatpulver und -copolymerisatpulver, die als polymeres Sorbens für die industrielle Anwendung von erheblichem Interesse sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Polyethylen aus einer Lösung in dafür geeigneten organischen Lösungsmitteln durch langsames Abkühlen ohne Rühren oder bei hohen Rührgeschwindigkeiten in Form eines feinen Pulvers abzuscheiden (DE-OS 2110263, JP-OS 75 156557). Diese Verfahrensweise ist jedoch sehr zeitaufwendig und liefert keine mikrofeinen Pulver.

Es ist ferner bekannt, daß man Polyethylen in feinverteilter Form erhalten kann, indem man Polyethylengranulat in geeigneten organischen Lösungsmitteln löst und die Lösung in einen Nichtlöser z.B. Wasser, Alkohole, Ketone, Ether einrührt, wobei das Polyethylen in Form feiner Teilchen ausfällt. Nach dieser Verfahrensweise werden jedoch nur geringe Mengen an mikrofeinem Polyethylenpulver erhalten (GB-PS 884614, JP-PS 7142991).

Es ist ebenfalls bekannt, Polyethylen in Löser/Nichtlöser-Mischungen zu lösen, das Lösungsmittel unter Vakuum abzudestillieren und die entstehende feste Masse einer mechanischen Einwirkung mittels Rühren oder Kneten zu unterwerfen (US-PS 3244687). Dabei werden zwar Polyethylenpulver hoher Feinteiligkeit erhalten, jedoch die Notwendigkeit unter Vakuum zu arbeiten sowie der Einsatz spezieller Rühr- oder Knetaggregate lassen das Verfahren aufwendig erscheinen. DE-OS 1694038 beschreibt die Herstellung von Polymerteilchen mit großer Oberfläche auf Basis von Polyethylen bzw. Polypropylen nach dem Löseprinzip. Die Verwendung niedrigsiedender Lösungsmittel erfordert ein Arbeiten in Autoklaven unter Druck, wobei sehr lange Abkühlzeiten in Kauf genommen werden müssen, die das Verfahren technisch und ökonomisch aufwendig machen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines technisch einfachen und ökonomisch günstigen Verfahrens zur Herstellung feinteiliger poröser Polyolefinpolymerisatpulver und -copolymerisatpulver nach dem Löse-Fäll-Prinzip.

Darlegung des Wesens der Erfindung

— Aufgabenstellung

Aufgabe der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung feinteiliger in der Größe der spezifischen Oberfläche einstellbarer, nicht oder wenig aggregierter Polyolefinpolymerisatpulver und -copolymerisatpulver mit einer Korngrößenverteilung von 1 bis $\leq 70\mu\text{m}$ nach dem Löse-Fäll-Prinzip ohne Verwendung von zwischen- und nachgeschalteter Zerkleinerung.

— Merkmale der Erfindung

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß durch Lösen von Polyolefinhomopolymerisatpulver und -copolymerisat unter Rühren in einem Gemisch aus Lösungsmittel und Fällungsmittel im Konzentrationsbereich von 8 bis 14 Ma.-%, vorzugsweise 9 bis 12 Ma.-%, wobei als Lösungsmittel aliphatische (mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen) oder aromatische Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise Methyl- oder Dimethylbenzen und als Fällungsmittel Alkohole (3 bis 6 Kohlenstoffatomen), deren Siedepunkt um 10 bis 25K höher liegt als der des Lösungsmittels, nach einer Lösedauer von 15 bis 60 min, vorzugsweise 20 bis 45 min beim Siedepunkt des Azeotrops und anschließendem Abkühlen auf 315 bis 330K innerhalb von 10 bis 60 min, vorzugsweise 15 bis 40 min, sowie nachfolgendem, zeitlich nicht limitierten Abkühlen auf $\leq 293\text{K}$, Abtrennen des Löser-Fäll-Gemisches durch Abfiltrieren oder -zentrifugieren und Trocknen wenig oder nicht aggregierte Pulver in einer Korngrößenverteilung von 1 bis $70\mu\text{m}$ erhalten werden, deren spezifische Oberfläche durch Veränderung des Lösungsmittelgehaltes im Löser-Fäll-Gemisch in den Grenzen von 57 bis 72 Vol.-%, vorzugsweise 60 bis 68 Vol.-% im Bereich von 20 bis $40\text{m}^2/\text{g}$ (bestimmt mit der Methode nach Brunauer-Emmet-Teller) variiert werden kann. Das abgetrennte Löser-Fäll-Gemisch kann erneut wiederverwendet werden, eine Reinigung ist erst nach rund 10 Kreisläufen vorteilhaft.

Die Herstellung dieser Pulver kann in kontinuierlicher und diskontinuierlicher Verfahrensweise durchgeführt werden. Nach diesen Verfahren können insbesondere Polyolefine und Polyolefin-Copolymerisate, wie z. B. Hochdruckpolyethylen, Polyethylenwachs, Polypropylen, Polypropylenwachs, Polyisobutylen, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und Gemische aus diesen Polymeren eingesetzt werden. Besonders bietet dieses Verfahren den Vorteil der ökonomischen Aufarbeitung von Polyolefinabfällen zu hochwertigen Produkten. Modifizierte feinteilige poröse Thermoplastpulver werden erhalten, wenn der Thermoplastlösung Farbstoffe, Pigmente und/oder andere feindisperse organische oder anorganische Stoffe zugesetzt werden.

An nachstehenden Beispielen soll das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiele

- 1.–7. 150 ml n-Heptan-n-Butanol-Gemisch (entsprechend der nachstehend aufgelisteten Zusammensetzung) werden unter Zugabe von 15 g Hochdruckpolyethylen (Dichte 914 kg/m^3) in einem 250-ml-3-Halskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler und Thermometer versehen ist, 30 min lang unter Rühren zum Sieden am Rückfluß erhitzt, anschließend unter weiterem Rühren innerhalb von 15 min auf 323 K und danach auf 293 K abgekühlt. Die so gewonnene Polyethylendispersion wird filtriert und der Filterkuchen 12 h bei 333 K im Trockenschrank getrocknet. Die getrockneten Pulver sind wenig bis nicht agglomeriert und weisen die geforderte Korngrößenverteilung von 1 bis $\leq 70 \mu\text{m}$ auf.

Bei- spiel	Löser ml n-Heptan	Fäll- ml n-Butanol	spezifische Oberfläche m^2/g
1	90	60	21
2	91,5	58,5	24
3	93	57	28
4	94,5	55,5	34
5	96	54	40
6	97,5	52,5	38
7	99	51	28

8. In einer aus 7 Behältern bestehenden Rührkesselkaskade, deren erste Behälter als Wasserabstreifer, die folgenden beiden als Löse-, die nächsten 3 als Fäll- und der letzte als Abkühlbehälter dienen, werden aus einer Vorlage mit einer Schlachdosierpumpe über einen Vorerhitzer 2 l/h n-Heptan-n-Butanol-Gemisch (Volumenverhältnis 64:36) in den Wasserabstreifer gefördert. Gleichzeitig dosiert eine Förderschnecke 160 g/h Hochdruckpolyethylengranulat (Dichte 914 kg/m^3) in den ersten Lösebehälter. Jeder Kessel ist mit Wasser temperiert und mit Rührer, Rückflußkühler und einem Thermolement versehen.

Die Temperaturen betragen im Vorwärmer, Wasserabstreifer und den Lösebehältern 367,5 K, im 1. Fällbehälter 358 K, im 2. 348 K, im 3. 328 K und im Abkühlbehälter 293 K. Die Abkühlzeit der Stufen 1.–3. beträgt insgesamt 45 min. Die aus dem Kühlbehälter über einen Siphon kontinuierlich anfallende Polyethylendispersion wird abfiltriert, das Filtrat zurückgeführt sowie die Vorlage und der Filterkuchen bei 333 K getrocknet.

Das so erhaltene Pulver ist weitgehend agglomeratfrei und weist die geforderte Korngrößenverteilung von 1 bis $\leq 70 \mu\text{m}$ auf. Seine spezifische Oberfläche beträgt $40 \text{ m}^2/\text{g}$.

- 9.–13. In der gleichen Apparatur wie in den Beispielen 1.–7. beschrieben, werden 150 ml Methylbenzen-n-Butanol-Gemisch (in der nachstehend aufgelisteten Zusammensetzung) unter Zugabe von 17 g Polypropylen (Dichte 907 kg/m^3) 40 min lang unter Rühren zum Sieden am Rückfluß erhitzt, anschließend unter weiterem Rühren innerhalb 20 min auf 323 K, danach auf 293 K abgekühlt und die entstandene Dispersion wie in den Beispielen 1.–7. beschrieben, aufbereitet. Die getrockneten Pulver sind wenig bis nicht agglomeriert und weisen die geforderte Korngrößenverteilung von 1 bis $\leq 70 \mu\text{m}$ auf.

Bei- spiel	Löser ml Methylbenzen	Fäll- n-Butanol	spezifische Oberfläche m^2/g
9	89	61	20
10	92	58	27
11	95	55	34
12	98	52	32
13	101	49	28

14. In der gleichen Apparatur wie in den Beispielen 1.–7. beschrieben, wird ein Gemisch aus 66 Teilen n-Octan und 44 Teilen n-Pentanol unter Zusatz von 14 g Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat mit einem Vinylacetatgehalt von 18 Ma.-% unter Rühren 35 min lang zum Sieden am Rückfluß erhitzt, anschließend unter weiterem Rühren innerhalb von 40 min auf 323 K, danach auf 293 K abgekühlt und die entstandene Dispersion wie in den Beispielen 1.–7. beschrieben, aufbereitet.

Das getrocknete Pulver ist wenig bis nicht agglomeriert und weist die geforderte Korngrößenverteilung von 1 bis $\leq 70 \mu\text{m}$ auf. Die spezifische Oberfläche beträgt $23 \text{ m}^2/\text{g}$.