



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **281 310 A7**4(51) C 08 J 3/12  
C 08 J 3/04  
C 08 F 8/12

## PATENTAMT der DDR

(21) AP C 08 J / 262 884 7

(22) 10.05.84

(45) 08.08.90

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 27/23, Berlin, 1080, DD

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

(73) siehe (71)

(54) Verfahren zur Herstellung mikrofeiner Thermoplastpulver

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung mikrofeiner Thermoplastpulver, die z. B. auf dem Gebiet der Oberflächenveredlung, als Zusatz zu Lacken und Farben, zur Beschichtung verschiedener Werkstoffe, einschließlich Korrosionsschutz sowie zur Modifizierung bestimmter Eigenschaften anderer Plaste verwendet werden können. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist die direkte Herstellung mikrofeiner Thermoplastpulver, bestehend aus sphärischen Teilchen mit geschlossener Oberfläche, einem mittleren Teilchendurchmesser  $\leq 20 \mu\text{m}$  und einer massenmäßigen Teilchengrößenverteilung  $\leq 50 \mu\text{m}$  durch Schmelzdispargierung von Thermoplasten in Wasser bei geringen Dispergatorzusätzen und unter Anwendung niedriger Rührgeschwindigkeiten. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß dem Thermoplast-Wasser-Gemisch ein Alkylphenol-Ethylenoxid-Addukt sowie ein anoxidiertes Polyethylenwachs als Dispergatoren und bei Erreichen einer Temperatur, die mindestens 30 K oberhalb des Schmelzbereiches des Polymeren liegt, eine der Azidität des Polyethylenwachses äquivalente Menge einer basischen Substanz zugegeben werden, anschließend bei dieser Temperatur 1 bis 15 min mit einer Rührgeschwindigkeit von 200 bis 600 U/min gerührt und danach die Dispersion nach bekannten Verfahren auf 5 bis 20 K unterhalb des Erweichungspunktes des Polymeren abgekühlt, das mikrofeine Pulver vom Wasser getrennt und getrocknet wird.

**Erfindungsanspruch:**

1. Verfahren zur Herstellung mikrofeiner Thermoplastpulver, bestehend aus sphärischen Teilchen mit geschlossener Oberfläche, einem mittleren Teilchendurchmesser  $\leq 20\mu\text{m}$  und einer massenmäßigen Teilchengrößenverteilung  $\leq 50\mu\text{m}$ , durch Schmelzdispersion von thermoplastischen Polymeren in wäßrigem Medium, bei Anwesenheit eines Alkylphenol-Ethylenoxid-Adduktes als Dispergator, unter Drücken bis 4 MPa und Temperaturen bis 250°C im Rührbehälter, unter Anwendung technisch einfach realisierbarer, niedriger Rührgeschwindigkeiten von  $\leq 600\text{U}/\text{min}$ , ohne daß ein Abschrecken der heißen Emulsion durch Entspannen in kaltes Wasser erforderlich ist, **gekennzeichnet dadurch**, daß dem Thermoplast-Wasser-Gemisch ein Alkylphenol-Ethylenoxid-Addukt in einer auf die Masse eingesetzten Polymer bezogenen Menge von 0,2 bis 8 Ma.-% sowie ein anoxidiertes Polyethylenwachs mit einer minimalen Säurezahl von 16 mg KOH/g Wachs, in einer auf die Masse eingesetzten Polymer bezogenen Menge von 4 bis 15 Ma.-% als Dispergatoren und bei Erreichen einer Temperatur, die mindestens 30K oberhalb des Schmelzbereiches des Polymers liegt, eine der Azidität des anoxidierten Polyethylenwachses äquivalente Menge einer basischen Substanz unter Rühren bei Rührgeschwindigkeiten  $\leq 600\text{U}/\text{min}$  zugegeben werden, anschließend bei dieser Temperatur 1 bis 15 min mit einer Rührgeschwindigkeit von 200 bis 600 U/min weitergerührt und danach die Dispersion nach bekannten Verfahren auf 5 bis 20K unterhalb des Erweichungspunktes des Polymers abgekühlt, das mikrofeine Pulver vom Wasser getrennt und getrocknet wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Rührdauer nach Zugabe der basischen Substanz 1 bis 15 min, vorzugsweise 3 bis 10 min beträgt.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß Thermoplaste verwendet werden, deren Zersetzungspunkte mindestens 30K oberhalb ihres Schmelzbereiches liegen.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Thermoplaste Polyethylen und/oder Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit einem Vinylacetatgehalt bis 40 Ma.-% eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß als basische Substanzen Alkalihydroxid, Erdalkalihydroxid, Ammoniumhydroxid, organische Basen oder Gemische derselben verwendet werden.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung mikrofeiner Thermoplastpulver, die in dieser Form oder als wäßrige bzw. organische Dispersion, insbesondere zur Herstellung von Druckfarben oder zur Erzielung besonderer Oberflächeneffekte, aber auch zum Beschichten von Papier, Textilien, Metallen und anderen Werkstoffen, für eine allgemeine Oberflächenveredlung oder als Korrosionsschutz, zur Mattierung von Lacken sowie Modifizierung der Eigenschaften anderer Plaste (z. B. zur Verminderung des Schrumpfens beim Aushärten) und zur Verbesserung der Flexibilität von Duroplasten eingesetzt werden können.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Die bekannten technischen Lösungen zur Herstellung mikrofeiner Thermoplastpulver unter Verwendung von Rührbehältern als Dispergiervorrichtung lassen sich wie folgt charakterisieren:

Zur Erzielung feiner, sphärischer Thermoplasttröpfchen mit einem hohen Anteil an Teilchen  $< 40\mu\text{m}$ , die während der Abkühlphase weder deformiert werden noch agglomerieren, wird der Thermoplast im wäßrigen Medium unter Druck bei Temperaturen bis 300°C unter Zusatz spezieller Dispergatoren, wie z. B. Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymerisate, Metallseifen und organische Salze oder Basen oder ionische Gruppen enthaltende Copolymere des Polyethylen mit Säuren oder Laugen, einer intensiven Scherung durch Rühren unterzogen, abgekühlt und in bekannter Weise vom Wasser getrennt, ggf. gewaschen und getrocknet.

Nachteilig bei diesen Verfahren sind die hohe Rührgeschwindigkeit bis  $> 10000\text{U}/\text{m}$ , die technisch außerordentlich schwer zu beherrschen ist, und/oder die hohen erforderlichen Dispergatorzusätze bis zu  $> 100\text{Ma.-%}$  (bezogen auf das eingesetzte Polymer), die in aufwendigen Waschprozessen vom Thermoplastpulver wieder entfernt werden müssen.

Diese Nachteile werden durch die in der DD-PS 206901 niedergelegte technische Lösung vermieden, jedoch werden dabei die mikrofeinen Thermoplastteilchen nur durch Einleiten der heißen, unter Druck stehenden Emulsion in kaltes Wasser erzeugt, womit aber die Bildung eines relativ hohen Anteils deformierter und teilweise agglomerierter Teilchen verbunden ist und gleichzeitig der bis zu 20 Ma.-% betragenden Anteil an Teilchen  $> 40\mu\text{m}$  für verschiedene Anwendungsfälle zu hoch und die erzielbare Teilchengrößenverteilung zu breit ist.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines technisch einfachen und ökonomisch günstigen Verfahrens zur Herstellung mikrofeiner Thermoplastpulver durch Schmelzdispergierung von thermoplastischen Polymeren in Wasser, wobei die entstehenden Thermoplastteilchen hinsichtlich ihrer Geometrie und Korngrößenverteilung so beschaffen sein sollen, daß sie auch den Ansprüchen spezieller Anwendungszwecke, wie z. B. für Druckfarben oder zur Erzielung besonderer Oberflächeneffekte, Rechnung tragen. Zusätzlich soll besonderer Wert auf die Energiebilanz des angestrebten Verfahrens und die Verfügbarkeit der dazu erforderlichen Roh- und Hilfsstoffe gelegt werden.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

#### Aufgabenstellung

Aufgabe der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur direkten Herstellung mikrofeiner Thermoplastpulver, bestehend aus sphärischen, agglomeratfreien Teilchen, mit einem mittleren Teilchendurchmesser  $\leq 20 \mu\text{m}$  und einer massemäßigen Teilchengrößenverteilung  $\leq 50 \mu\text{m}$  durch Schmelzdispergierung von thermoplastischen Polymeren in Wasser, unter Verwendung von geringen Dispergatorzusätzen und unter Anwendung technisch einfach realisierbarer, niedriger Rührgeschwindigkeiten.

### Merkmale der Erfindung

Es wurde überraschend gefunden, daß mikrofeine Thermoplastpulver, bestehend aus sphärischen Teilchen mit geschlossener Oberfläche, einem mittleren Teilchendurchmesser  $\leq 20 \mu\text{m}$  und einer massemäßigen Teilchengrößenverteilung  $\leq 50 \mu\text{m}$  durch Schmelzdispergierung von thermoplastischen Polymeren im wäßrigen Medium, unter Drücken bis 4 MPa und Temperaturen bis 250°C im Rührbehälter, unter Anwendung technisch einfach realisierbarer, niedriger Rührgeschwindigkeiten von  $\leq 600 \text{U/min}$  hergestellt werden können, ohne daß ein Abschrecken der heißen Dispersion durch Entspannen in kaltes Wasser erforderlich ist, sofern dem System neben einem Alkylphenol-Ethylenoxid-Addukt in einer auf die Masse eingesetztes Polymer bezogenen Menge von 0,2 bis 8 Ma.-%, ein anoxidiertes Polyethylenwachs mit einer minimalen Säurezahl von 16 mg KOH/g Wachs, in einer auf die Masse eingesetztes Polymer bezogenen Menge von 4 bis 15 Ma.-% als Dispergatoren, und bei Erreichen einer Temperatur, die mindestens 30 K oberhalb des Schmelzbereiches des Polymers liegen muß, eine der Azidität des anoxidierten Polyethylenwachses äquivalente Menge einer basischen Substanz unter Rühren bei Rührgeschwindigkeiten  $\leq 600 \text{U/min}$ , zugegeben werden, anschließend bei dieser Temperatur 1 bis 15 min, insbesondere 3 bis 10 min, mit einer Rührgeschwindigkeit von 200 bis 600 U/min weitergerührt und danach die Dispersion nach bekannten Verfahren auf 5 bis 20 K unterhalb des Erweichungspunktes des Polymers abgekühlt, das mikrofeine Pulver vom Wasser getrennt und getrocknet wird.

Nach diesem Verfahren können alle Thermoplaste mikronisiert werden, deren Zersetzungstemperatur mindestens 30 K oberhalb ihrer Schmelztemperatur liegt. Besonders geeignet sind Polyolefine und Polyolefin-Copolymerisate, wie z. B. Polyethylen, Polyethylenwachs, Polypropylen, Polyisobutylen, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit einem Vinylacetatgehalt bis zu 40 Ma.-%, teilverseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und Gemische aus diesen Polymeren.

Während des Schmelzdispergiervorganges ist auch problemlos eine Einfärbung und/oder Pigmentierung der eingesetzten Thermoplaste durchführbar.

Als basische Substanzen können insbesondere Lösungen von Alkali- und Erdalkalihydroxiden, Ammoniumhydroxid, organische Basen und Alkalicarbonate verwendet werden.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß sehr hohe Ausbeuten von über 90 Ma.-% an mikrofeinen Thermoplastpulvern mit den erfindungsgemäß genannten Eigenschaften, bezogen auf die jeweils eingesetzte Menge an thermoplastischem Ausgangspolymer, erreichbar sind.

An nachstehenden Beispielen soll das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert werden:

### Ausführungsbeispiele

#### Beispiel 1:

923 g Hochdruckpolyethylen (Dichte:  $921 \text{ kg/m}^3$ ) werden mit 2000 ml destilliertem Wasser, 8 g Alkylphenol-Ethylenoxid-Addukt und 60 g anoxidiertem Polyethylenwachs (KOH-Zahl: 27,4 mg/g) in einem Metallrührautoklaven mit einem Nutzvolumen von etwa 4,5 l bei einer Rührgeschwindigkeit von 70 U/min auf 200°C erhitzt, wobei der Druck auf 1,6 MPa steigt. Ist diese Temperatur erreicht, wird die Rührgeschwindigkeit auf 500 U/min erhöht und 11,76 ml Natronlauge aus einer Druckpipette mit Hilfe eines Stickstoffdrucks von 2,0 MPa zudosiert, was mit einer Drucksteigerung auf 1,8 MPa verbunden ist. Unter Beibehaltung der Rührgeschwindigkeit von 500 U/min wird 5 min bei einer angegebenen Temperatur weitergerührt, anschließend die Polymerdispersion unter weiterem Rühren auf 90°C abgekühlt, auf ein Filter entspannt und das Wasser abgesaugt.

Nach dem Trocknen bei 55 bis 60°C weist das Pulver im Ergebnis der Ultraschallsiebung folgendes Kornspektrum auf:

Maschenweite ( $\mu\text{m}$ )	Rest (%)
5	97
10	81
20	44
30	23
40	12
50	7

Medianwert  $d_{50}$ : 18  $\mu\text{m}$

Teilchengrößenverteilung:  $\leq 50 \mu\text{m}$  für 93 Ma.-%

#### Beispiel 2:

200 g Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat mit einem Vinylacetatgehalt von 37 Ma.-% werden mit 3000 ml destilliertem Wasser, 12 g Alkylphenol-Ethylenoxid-Addukt und 24 g anoxidiertem Polyethylenwachs in einem Metallrührautoklaven mit einem Nutzvolumen von etwa 4,5 l mit einer Rührgeschwindigkeit von 60 U/min auf 180°C erhitzt, wobei der Druck im Autoklaven auf 1,02 MPa ansteigt. Ist diese Temperatur erreicht, wird die Rührgeschwindigkeit auf 400 U/min erhöht und mit der im Beispiel 1 beschriebenen Vorrichtung 10 ml Ammoniumhydroxidlösung, die 41,1 mg  $\text{NH}_4\text{OH}$  enthält, mit einem Stickstoffdruck von 1,5 MPa zudosiert, was zu einer Drucksteigerung im Autoklaven auf 1,2 MPa führt. Nach 15minütigem weiteren Rühren mit 400 U/min bei der angegebenen Temperatur wird die Polymerdispersion unter weiterem Rühren auf 90°C abgekühlt und wie im Beispiel 1 beschrieben, das Pulver aufbereitet. Die Ultraschallsiebung weist folgendes Kornspektrum auf:

Maschenweite ( $\mu\text{m}$ )	Rest (%)
5	98
10	74
20	21
30	5
40	1,2
50	0,4

Medianwert  $d_{50}$ : 13,5  $\mu\text{m}$

Teilchengrößenverteilung:  $\leq 50 \mu\text{m}$  für 99,6 Ma.-%

#### Beispiel 3:

450 g Hochdruckpolyethylen (Dichte 921  $\text{kg}/\text{m}^3$ ), 2 g Phthalocyaningrün-Farbstoff, 35 g  $\text{TiO}_2$  und 13 g ZnO werden mit 2650 ml destilliertem Wasser, 30 g Alkylphenol-Ethylenoxid-Addukt und 60 g anoxidiertem Polyethylenwachs (KOH-Zahl: 27,4 mg/g) in einem Metallrührautoklaven mit einem Nutzvolumen von etwa 4,5 l bei einer Rührgeschwindigkeit von 80 U/min auf 200°C erhitzt, wobei der Druck im Autoklaven auf 1,6 MPa steigt. Ist diese Temperatur erreicht, werden 15 ml einer 27 ma.-%igen NaOH aus einer Druckpipette mit Hilfe eines Stickstoffdrucks von 2 MPa unter Rühren bei 80 U/min zugefügt, wodurch der Druck im Autoklaven auf 1,8 MPa steigt. Anschließend wird mit 550 U/min 10 min bei einer angegebenen Temperatur weitergerührt, danach die Polymerisation auf 90°C unter Rühren abgekühlt und wie im Beispiel 1 das Pulver aufbereitet. Das entstandene Produkt ist von grüner Farbe. Die Ultraschallsiebung weist folgendes Kornspektrum auf:

Massenweite ( $\mu\text{m}$ )	Rest (%)
10	78
20	44
30	23
40	13
50	8,5

Medianwert  $d_{50}$ : 17,5  $\mu\text{m}$

Teilchengrößenverteilung:  $\leq 50 \mu\text{m}$  für 91,5 Ma.-%

#### Beispiel 4:

500 g gefälltes Hochdruckpolyethylen, das bereits 2 g eines roten Fluoreszenzpigmentes durch Einextrudieren enthält, 10 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 20 g ZnO, 40 g  $\text{TiO}_2$ , 14 g  $\text{S}_2\text{O}_3$  und 12 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  werden mit 2590 ml destilliertem Wasser, 60 g anoxidiertem Polyethylenwachs (KOH-Zahl: 27,4 mg/g) und 40 g Alkylphenol-Ethylenoxid-Addukt, wie in Beispiel 3 beschrieben, dispergiert und aufbereitet. Das erhaltene Produkt ist von roter Farbe. Die Ultraschallsiebung weist folgendes Kornspektrum auf:

Maschenweite ( $\mu\text{m}$ )	Rest (%)
10	70
20	41
30	23
40	15
50	9,5

Medianwert:  $d_{50}$ : 16  $\mu\text{m}$

Teilchengrößenverteilung:  $\leq 50 \mu\text{m}$  für 90,5 Ma.-%