



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 08 F 14/06
C 08 F 2/24



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

(12) **PATENTSCHRIFT** A5

(11)

635 113

(21) Gesuchsnummer: 2161/78

(73) Inhaber:
Stauffer Chemical Company, Westport/CT (US)

(22) Anmeldungsdatum: 28.02.1978

(30) Priorität(en): 03.03.1977 US 774188

(72) Erfinder:
Arthur Jun-Shen Yu, Stamford/CT (US)
Donald Frederick Anderson, White Plains/NY (US)

(24) Patent erteilt: 15.03.1983

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 15.03.1983

(74) Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

(54) **Einstufiges Emulsionspolymerisationsverfahren zur Herstellung von Vinylchlorid-Homo- oder Copolymeren.**

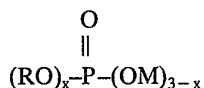
(57) Vinylchlorid-Homo- oder Copolymerisat wird durch ein einstufiges Emulsionspolymerisationsverfahren unter Verwendung eines wasserlöslichen Initiators und eines wässrigen Emulgatorsystems, enthaltend

- (1) mindestens ein oberflächenaktives geradkettiges C₁₂- bis C₁₈-Alkyl- oder Alkenylphosphat und
- (2) mindestens einen geradkettigen C₁₂- bis C₂₀-Alkyl- oder Alkenylalkohol und/oder einen geradkettigen gesättigten Kohlenwasserstoff mit mehr als 18 Kohlenstoffatomen.

hergestellt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Einstufiges Emulsionspolymerisationsverfahren zur Herstellung von Vinylchlorid-Homo- oder Copolymeren durch Erwärmen einer Vinylchlorid und gegebenenfalls weitere copolymerisierbare Monomere enthaltenden Monomerenbeschickung in Gegenwart eines wasserlöslichen Initiators und eines wässrigen Emulgators, dadurch gekennzeichnet, dass man als Emulgator ein Gemisch enthaltend (1) zumindest ein oberflächenaktives, geradkettiges C₁₂- bis C₁₈-Phosphat der Formel



worin R eine geradkettige C₁₂- bis C₁₈-Alkyl- oder C₁₂- bis C₁₈-Alkenylgruppe, M ein Ammonium- oder Alkalimetallion, und x 1 und/oder 2 bedeuten, und (2) zumindest einen geradkettigen C₁₂- bis C₂₀-Alkyl- oder C₁₂- bis C₂₀-Alkenylalkohol und/oder einen geradkettigen gesättigten Kohlenwasserstoff mit einer Kette von mehr als 18 Kohlenstoffatomen verwendet.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als oberflächenaktives Phosphat Natriumlaurylphosphat verwendet.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als geradkettigen Alkylalkohol Stearylalkohol verwendet.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Emulgatorgemisch in einer Menge von etwa 0,7 bis etwa 3 Gew.-%, bezogen auf die Menge an polymerisierbaren Monomeren, verwendet.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Emulgator ein Gemisch verwendet, bei dem das Gewichtsverhältnis von oberflächenaktivem Phosphat zu Alkohol 1:1 bis 1:4 beträgt.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als oberflächenaktives Mittel Natriumlaurylphosphat und als Alkohol Stearylalkohol verwendet.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man das oberflächenaktive Mittel und den Alkohol zusammen in einer Menge von etwa 0,8 bis etwa 2,0 Gew.-%, bezogen auf die polymerisierbaren Monomeren, verwendet.

8. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Emulgator ein Gemisch verwendet, bei dem das Gew.-Verhältnis von oberflächenaktivem Mittel zum Alkohol 0,8:1 bis 1:4 beträgt.

9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das oberflächenaktive Phosphat und den Alkohol oder Kohlenwasserstoff vor Verwendung im Polymerisationsverfahren homogenisiert.

Vorliegende Erfindung betrifft den in den Ansprüchen wiedergegebenen Gegenstand.

Die Verwendung von herkömmlichen geradkettigen oberflächenaktiven Mitteln, wie z.B. von Natriumlaurylsulfat, bei der Emulsionspolymerisation von Vinylchlorid führt in der Regel zur Bildung sehr kleiner Polymerteilchen, wenn nicht die Menge an oberflächenaktivem Mittel durch eine Zugabe in kleinen Anteilen sorgfältig gesteuert wird. Ein übliches Verfahren, bei dem grössere Polyvinylchloridteilchen erhalten werden können, besteht darin, dass man zuerst ein «Impfteilchen» des Polymeren am Anfang des Polymerisationsverfahrens bildet, wonach sich eine zweite Polymerisationsstufe oder auch «Keimwachstumsstufe» («seed growth» step) anschliesst. Einige neuere Druckschriften, welche diese Keimwachstumsmethode anwenden, sind die US-PSn 3 383 346, 3 642 740 und 3 755 225. In der Fachliteratur wurde die Wirkung eines gemischten Emul-

gatorsystems aus einem herkömmlichen oberflächenaktiven Mittel und einem Alkohol lediglich während der zweiten Stufe eines derartigen Verfahrens untersucht (vgl. J. Ugelstad u.a., J. Polymer Sci., Symposium Nr. 42, S. 473–485 (1973)).

5 Ferner wurde die Auswirkung einer Anwesenheit verschiedener Alkohole, wie z.B. Stearylalkohol, als Komponente in einem Polymerisationsmedium untersucht. Beispielsweise betreffen die US-PSn 3 324 097 und 3 654 248 ein Polymerisationssystem, bei dem ein homogenisiertes Vinylchloridmonomeres in Gegenwart eines öllöslichen Katalysators nach einem Suspensionspolymerisationsverfahren polymerisiert wird. Wenn ein derartiges System verwendet wird, so bildet sich ein Gemisch aus emulsions- und suspensionspolymerisierten Polyvinylchloridteilchen. Auch wurde die Wirkung eines gemischten Emulga-
10 tors aus einem oberflächenaktiven Mittel und einem Alkohol bei einer einstufigen (one-shot) Polymerisation von Styrol untersucht (vgl. Makromolekulare Chemie, Bd. 175, S. 507–521 (1974); J. Polymer Science, Polymer Letters, Bd. 11, S. 503–513 (1973); und ACS Polymer Reprints, Bd. 16, Nr. 1, S. 131–142 (April 1975)).

Als Primäremulgatoren bei der Emulsionspolymerisation von Vinylchlorid nach der Keimwachstumsmethode wurden oberflächenaktive Alkylphosphate vorgeschlagen (vgl. GB-PS 1 142 425). Sie wurden auch als Emulgatoren bei Emulsionspo-
15 lymerisationsverfahren zusammen mit im Monomeren löslichen Initiatoren vorgeschlagen, um ein Produkt zu erhalten, welches in Form von Aggregaten hochporös ist (vgl. US-PS 2 843 576).

Es wurde jedoch bislang nicht nahegelegt, dass die Verwendung eines wasserlöslichen Initiators und eines wässrigen ge-
20 mischten Emulgatorsystems mit einem Gehalt an einem oberflächenaktiven, geradkettigen Alkyl- oder Alkenylphosphat ein einstufiges Polymerisationsverfahren von Vinylchlorid ermöglicht.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist ein einstufiges
25 Emulsionspolymerisationsverfahren, bei dem ein wässriger, gemischter Emulgator aus (1) mindestens einem oberflächenaktiven geradkettigen C₁₂- bis C₁₈-Alkyl- oder C₁₂- bis C₁₈-Alkenylphosphat, wie z.B. Natriumlaurylphosphat, und (2) mindestens einem geradkettigen C₁₂- bis C₂₀-Alkyl- oder C₁₂- bis C₂₀-
30 Alkenylalkohol (wie z.B. Cetylalkohol, Oleylalkohol, Stearylalkohol oder Eicosanol) und/oder einem geradkettigen gesättigten Kohlenwasserstoff mit einer Kette von mehr als 18 Kohlenstoffatomen verwendet wird. Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Produkte sind als Plastisol- oder Orga-
35 nosolharze brauchbar.

Das Polymerisationsmedium enthält für die gewünschte Polymerisation des Vinylchloridmonomeren (und gegebenenfalls der Comonomeren) wirksame Mengen an einem wasserlöslichen Initiator, einen gemischten Emulgator und gegebenenfalls
40 einen Puffer.

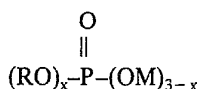
Das Vinylchloridmonomere macht im allgemeinen zumindest 50 Gew.-%, vorzugsweise zumindest 85 Gew.-%, der ganzen monomeren Komponente aus. Vorzugsweise ist es das einzige vorliegende Monomere. Es können jedoch aber auch nach dem erfindungsgemässen Verfahren vorteilhafterweise Copoly-
45 mere hergestellt werden. Beispielsweise können copolymerisierbare Gemische mit einem Gehalt an Vinylchlorid und bis zu 49% Vinylacetat, vorzugsweise 5 bis 10% Vinylacetat, verwendet werden. Andere Monomere, welche mit Vinylchlorid copo-
50 lymerisierbar sind und die beim erfindungsgemässen Verfahren verwendet werden können, sind beispielsweise: Vinylester anderer Alkancarbonsäuren, wie z.B. Vinylpropionat und Vinylbutyrat; Vinylidenhalogenide, wie z.B. Vinylidenchlorid; Vinylester aromatischer Säuren, wie z.B. Vinylbenzoat; Ester von
55 Alkencarbonsäuren, wie z.B. diejenigen ungesättigter Monocarbonsäuren, wie Methylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat sowie die entsprechenden Ester der Methacrylsäure; ferner Ester von α,β-ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, beispielsweise

die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Allyl-, Methallyl- und Phenylester von Malein-, Itacon- und Fumarsäure. Es können auch Amide, wie z.B. Acrylamid und Methacrylamid, sowie Nitrile, wie z.B. Acrylnitril, verwendet werden, ferner Vinylphosphonate, wie z.B. Bis(β-chlorethyl)-vinylphosphonat. Das Verhältnis von Wasser zum Monomeren im Reaktionsmedium kann innerhalb breiter Bereiche schwanken, wobei Werte von etwa 1,5 bis etwa 2,5:1, vorzugsweise etwa 1,7 bis etwa 2,0:1, repräsentativ sind.

Als Initiator oder Katalysator kann im erfindungsgemässen Verfahren ein beliebiger der gut bekannten wasserlöslichen Initiatoren verwendet werden, welche bei der Emulsionspolymerisation von Vinylchlorid benutzt werden. Öllösliche Katalysatoren sind nicht empfehlenswert, denn sie führen nicht zu dem gewünschten Produkt (sondern vielmehr zu einem Gemisch von Suspensions- und Emulsionsteilchen), welches entweder eine binodale oder polydisperse Teilchengrößenverteilung zeigt, je nachdem, ob der gemischte Emulgator vor seiner Anwendung nicht homogenisiert wurde, oder ob er vorhomogenisiert zum Reaktionsgemisch gegeben wird. Beispiele für Initiatoren sind solche wasserlöslichen Freie-Radikale-Initiatoren wie die Verbindungen vom Peroxydtyp Ammoniumpersulfat, Natriumpersulfat, Kaliumpersulfat, Natriumpersulfat und Kaliumpercarbonat. Gegebenenfalls kann ein Redoxsystem angewandt werden. Repräsentativ für ein derartiges System ist eine Kombination von Wasserstoffperoxid als Initiator und Ascorbinsäure als Aktivator oder eine Kombination von Kaliumpersulfat und Ascorbinsäure. Kombinationen von Persulfaten und Bisulfiten, wie z.B. Kaliumpersulfat und Natriummetabisulfit, können ebenfalls verwendet werden. Die anzuwendende Menge eines derartigen Initiators sollte eine solche sein, welche zur Polymerisation der im Reaktionsmedium vorhandenen Monomeren wirksam ist. In der Regel werden etwa 0,05 bis etwa 1, vorzugsweise etwa 0,075 bis etwa 0,10%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, an Initiatoren oder dem Redoxsystem benötigt.

Das gemischte Emulgatorsystem, welches in erfindungsgemässen Verfahren verwendet wird, enthält: (1) mindestens ein oberflächenaktives geradkettiges C₁₂- bis C₁₈-Alkyl- oder -Alkenylphosphat und (2) mindestens einen geradkettigen C₁₂- bis C₂₀-Alkyl- oder -Alkenylalkohol und/oder einen gesättigten Kohlenwasserstoff mit einer Kettenlänge von mehr als 18 Kohlenstoffatomen.

Das oberflächenaktive geradkettige C₁₂- bis C₁₈-Phosphat, welches beim erfindungsgemässen Verfahren verwendet wird, hat die Formel



worin R eine geradkettige Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, M ein Ammonium- oder Alkalimetallion und x 1 und/oder 2 sind. Beispiele für die Gruppe R sind die Lauryl-, Tridecyl- und Octadecylgruppe. Beispiele für die Gruppe M sind Ammonium, Lithium, Natrium und Kalium. Ein bevorzugtes oberflächenaktives Phosphat ist Natriumlaurylphosphat.

Die im gemischten Emulgatorsystem vorliegenden geradkettigen C₁₂- bis C₂₀-Alkyl- oder C₁₂- bis C₂₀-Alkenylalkohole sind beispielsweise Cetylalkohol, Oleylalkohol, Stearylalkohol und Eicosanol. Ein repräsentativer gesättigter Kohlenwasserstoff mit einer Kettenlänge von mehr als 18 Kohlenstoffatomen ist Eicosan. Verträgliche Gemische von den zuvor genannten zweiten Komponenten des gemischten Emulgators können ebenfalls verwendet werden.

Die angewandte Menge eines derartigen gemischten Emulgatorsystems muss ausreichen, eine stabile Emulsion in der Reaktionsumgebung aufrechtzuerhalten. Die Anwendung von ge-

ringeren Mengen als diejenigen, welche im vorliegenden beschrieben sind, führt zur Koagulation des Latex, während die Anwendung von grösseren Mengen zu einer unerwünschten Verunreinigung des Produktes führt, ohne dass irgendwelche anderen wesentlichen Vorteile sich einstellen. Das Gewichtsverhältnis von oberflächenaktivem Phosphat zum Alkohol im Gemisch kann im allgemeinen im Bereich von etwa 0,8:1 bis etwa 1:4, vorzugsweise von etwa 0,8:1 bis etwa 1:2, liegen, wobei das gewünschte Produkt des erfindungsgemässen Verfahrens mit den erwünschten physikalischen Eigenschaften erhalten wird. Die Menge an gemischtem Emulgator bezüglich des Vinylchloridmonomeren (gegebenenfalls in Gegenwart von copolymerisierbaren Monomeren) beträgt im allgemeinen etwa 0,7 bis etwa 3, vorzugsweise etwa 0,8 bis etwa 2 Gew.-%, bezogen auf alle derartigen polymerisierbaren Monomeren.

Zur Aufrechterhaltung des Reaktionsmediums auf einem pH-Wert von im allgemeinen etwa 5 bis etwa 8, vorzugsweise etwa 6 bis etwa 7,5, ist die Anwesenheit eines geeigneten Puffers, wie z.B. Borax, in hohem Masse erwünscht, da er die Herstellung einer polydispersen Verteilung von Harzteilen gewährleistet, welche in der Regel grösser als diejenigen sind, welche mit einem herkömmlichen System oberflächenaktiver Mittel erreicht werden.

Gewünschtenfalls kann das Gemisch aus dem oberflächenaktiven Phosphat und Alkohol und/oder Kohlenwasserstoff vor Verwendung bei der Polymerisation vorhomogenisiert werden, um ein reproduzierbares Produkt mit einer gleichförmigeren Größenverteilung der sich bildenden Teilchen zu erreichen. Bei einer derartigen Methode werden die zwei Komponenten des gemischten Emulgators im allgemeinen zuerst vorhomogenisiert, indem man sie, wenn beide im flüssigen Zustand vorliegen, in einer beliebigen geeigneten Vorrichtung in Wasser bewegt, bis sich eine visuell erkennbare homogene Mischung bildet. Wenn jedoch eine (oder beide) der ausgewählten Komponenten bei Umgebungstemperatur ein Feststoff ist (sind), kann das Gemisch aus den beiden Komponenten oberhalb des Schmelzpunktes jeder Komponente oder beider Komponenten erwärmt werden. Die monomeren Reaktanden und der Initiator können sodann zur Polymerisation zugesetzt werden.

Das erfindungsgemässe Polymerisationsverfahren wird im allgemeinen durchgeführt, indem man das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von etwa 45 bis etwa 70 °C etwa 3 bis etwa 5 Stunden erwärmt.

Nachfolgende Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung des gemischten Emulgators, welcher beim erfindungsgemässen Verfahren angewandt wird.

Zur Herstellung des Natriumlaurylphosphatsalzes wurde saures Laurylphosphat verwendet (3 g dieses Phosphats erforderten 4,5 g einer 10%igen Natronlauge zur Einstellung auf einen pH-Wert von 8,0); hierzu wurden folgende Bestandteile vermischt und auf 70 °C erwärmt:

Bestandteil	Menge (g)
entionisiertes Wasser	2 520
Natriumhydroxid (97%ig)	23,3
saures Laurylphosphat	150

Aus der hierbei erhaltenen Lösung wurde zur Verwendung in späteren Beispielen eine Reihe von gemischten Emulgatoren aus Stearylalkohol und Natriumlaurylphosphat hergestellt.

Beispiel 2

Dieses Beispiel erläutert die Verwendung eines gemischten Emulgators aus Natriumlaurylphosphat und Stearylalkohol (im folgenden abgekürzt als «SLP/SA» bezeichnet) bei der einstufigen Polymerisation von Vinylchlorid. Die Polymerisation wurde in Flaschen bei einer Temperatur von 54 °C während 4 Stunden durchgeführt. In der folgenden Tabelle sind die benutzten Reaktanten und die erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst.

gen Polymerisation von Vinylchlorid. Die Polymerisation wurde in Flaschen bei einer Temperatur von 54 °C während 4 Stunden durchgeführt. In der folgenden Tabelle sind die benutzten Reaktanten und die erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst.

5

	<i>Versuch Nr.</i>											
<i>Bestandteil</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Vinylchloridmonomer	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
SLP/SA (1:0,5) ⁺	100	125	150	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SLP/SA (1:1) ⁺	—	—	—	100	125	150	—	—	—	—	—	—
SLP/SA (1:2) ⁺	—	—	—	—	—	—	100	125	150	—	—	—
SLP allein	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15	15	15
Natriumbicarbonat (1 gew.-%ige wässrige Lösung)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Natriumpersulfat (1 gew.-%ige Lösung)	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54
Entionisiertes Wasser	50	25	—	50	25	—	50	25	—	136	136	136
Koagulat (Gewicht, in g) ¹⁾	7,3	10,4	12,4	8,4	9,0	10,9	10,7	13,6	15,4	5,2	9,2	8
Mechan. Stabilität (Sek.) ²⁾	65	90	108	32	74	85	25	4	66	8,5	—	—
pH des Latex	7,8	7,85	8,0	7,7	7,85	7,15	—	—	—	—	—	—
Teilchengrößenbereich (µm)	—	—	0,08	—	—	0,01	—	—	0,12	—	—	—
			0,05			0,87			0,34			

Anm.:

⁺ Die Werte in Klammern geben das Gewichtsverhältnis von Natriumlaurylphosphat zu Stearylalkohol an.

¹⁾ Die Menge trockenen Koagulats bezieht sich auf das Gewicht der monomeren Beschickung. Geringere Mengen von Koagulat sind erwünscht, da ein Koagulat ein kommerzielles Verfahren nachteilig beeinflusst.

²⁾ Die mechanische Stabilität wird gemessen, indem man das Latexpolymers in einem Hamilton Beach-Labormischgerät, welches auf eine geringe Geschwindigkeit eingestellt ist, bewegt. Die zur Koagulation des Produktes im Mischgerät erforderliche Zeit wird durch visuelle Beobachtung ermittelt. Dieser Test gibt ein Mass für die Zeit, welche ein Latex zur Koagulation oder zum Absetzen benötigt. Grössere Zeiten sind erwünscht. Eine Koagulation beeinflusst nachteilig die Leichtigkeit, mit der ein Latex in kommerziellen Produktionsanlagen umgepumpt werden kann.