



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

213 932

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

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F/ 2482 958

(22) 28.02.83

(44) 26.09.84

(71) VEB CHEMISCHE WERKE BUNA, SCHKOPAU, DD
(72) HUFENREUTER, WERNER, DR. DIPL.-CHEM.; ANTON, ELISABETH, DR. DIPL.-CHEM.;
PLASCHIL, EDGAR, DIPL.-CHEM.; DD;

(54) VERFAHREN ZUR RADIKALISCHEN EMULSIONSPOLYMERISATION VON VINYLCHLORID

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur radikalischen Polymerisation von Vinylchlorid und Copolymerisation mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen mit hochliophilen Emulgatoren. Ziel der Erfindung ist die Beseitigung der Beeinträchtigung des Koagulationsprozesses, der Polymerisateigenschaften sowie der Minderung der Umweltbelastungen, wie sie bei der Anwendung bekannter Emulgatoren auftreten. Erfindungsgemäß wird das Ziel durch Einsatz hochliophiler Emulgatoren, beispielsweise von Alkali- oder Ammoniumsalzen von Säureendgruppen enthaltenden halogenierten Oligovinylaromaten erreicht.

Titel der Erfindung

Verfahren zur radikalischen Emulsionspolymerisation von Vinylchlorid

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur radikalischen Emulsionspolymerisation und -copolymerisation von Vinylchlorid in Gegenwart spezieller Emulgatoren.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, zur Emulsionshomo- und -copolymerisation von Vinylchlorid sowie Vinylchlorid mit ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Verbindungen Ammonium- oder Alkalisalze von Carbonsäuren sowie von Alkylsulfonaten oder Alkylarylsulfonaten zu verwenden (Houben Weyl, Methoden der org. Chemie, Bd. 14/1 (1961) S. 202, 870 - 71).

Weiterhin werden eine Vielzahl von Emulgatorsystemen beschrieben, welche die nachteiligen Einflüsse der bekannten Systeme verringern oder beseitigen sollen, damit die gegenüber dem Suspensionsverfahren vorteilhaften Eigenschaften der Emulsionspolymerisate voll genutzt werden können. So werden u.a. Kombinationen aus Alkalisalzen von Carbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen (DE-AS 1 300 248), geeignete Alkylsulfonate mit speziellen Kettenlängen (DE-OS 1 745 527), Kombinationen mit Erdalkalisalzen von Copolymeren der Maleinsäure (DE-OS 2 263 181) sowie mit Fluorkohlenstoffderivaten (DE-OS 2 605 203) einge-

setzt. Mit ihnen soll u.a. eine höhere Transparenz in den Endprodukten erzielt werden.

Allgemein haben diese Emulgatoren den Nachteil, daß sie den Koagulationsprozeß negativ beeinflussen, indem zur Koagulation große Mengen an salzartigen Elektrolyten erforderlich sind. Gleichzeitig entstehen sehr feine, schwer verarbeitbare Koagulatstrukturen. Weiterhin verbleibt ein Teil der Emulgatoren bei der Koagulation insbesondere bei der Sprüh- oder Walzentrocknung als nichtpolymerer Anteil im Polymerisat und wirkt sich ungünstig auf dessen Qualität aus. Ein Nachteil besteht auch darin, daß ein Teil der Emulgatoren bei der Koagulation in die Abwässer gelangt und so eine starke Umweltbelastung darstellt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Beseitigung der genannten Nachteile, die durch Verwendung der bekannten Emulgatoren bei der radikalischen Emulsionspolymerisation von Vinylchlorid und dessen Copolymerisation mit copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Verbindungen auftreten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur radikalischen Emulsionspolymerisation von Vinylchlorid und seine Copolymerisation von mit ihm copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Verbindungen zu entwickeln, wobei die obigen Anforderungen erfüllt werden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß in Wasser schwer lösliche hochliophile Substanzen für die Polymerisation und Copolymerisation des Vinylchlorids in Emulsion als Emulgatoren verwendet werden. Zu den erfindungsgemäßen Emulgatoren gehören Alkali- und Ammoniumsalze von Halogenierungs-, bevorzugt Bromierungsprodukten von Oligoaromaten wie alpha-Alkylstyren mit Carbonsäure-, Schwefelsäure- oder Sulfonsäureendgruppen. Es sind alpha-Alkylstyrene mit 1 bis

4 C-Atomen in der Alkylgruppe geeignet. Der Oligomerisierungsgrad beträgt 2 - 8, bevorzugt 4. Die Zahl der Säureendgruppen liegt bei 1 bis 2.

Die erfindungsgemäßen Emulgatoren können auch im Gemisch mit herkömmlichen Emulgatoren sowie mit Kombinationen von diesen angewendet werden. Man verwendet sie als alleinigen Emulgator in Mengen von 0,5 bis 5,0 %, bezogen auf eingesetzte Kohlenwasserstoffe, oder in Mischungen mit bekannten Emulgatoren, anteilig in Mengen von 0,1 bis 3,0 %.

Der Einsatz des liophilen Emulgators kann bei der Vinylchloridpolymerisation durch direktes Eintragen in den Polymerisationsautoklav oder durch Suspendieren in der wässrigen Phase erfolgen. Bei der Copolymerisation mit flüssigen ethylenisch ungesättigten Verbindungen kann der Emulgator vor dem Einsatz in diesen gelöst werden. Mit den genannten Emulgatoren erhält man Latices, die durch Säuren und/oder Elektrolyte leicht zu einem gut aufarbeitbaren Koagulat koagulierte werden können.

Die erfindungsgemäßen Emulgatoren bieten auch den Vorteil, daß sie bei der Koagulation des Polymeren weitgehend im Produkt verbleiben und somit einerseits die Umwelt nicht belasten und andererseits durch ihre polymere Struktur keinen ungünstigen Einfluß auf die Qualität der Produkte ausüben. Somit ist auch eine Aufarbeitung der Latices durch Sprühtrocknung möglich.

Die Erfindung soll nachstehend an Ausführungsbeispielen erläutert werden, die eine Auswahl der Möglichkeiten des erfindungsgemäßen Verfahrens darstellen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Vinylchlorid wird zur Emulsionspolymerisation mit einem Phasenverhältnis von organischer zu wässriger Phase 1 : 2 unter Verwendung von 1 %, bezogen auf Vinylchlorid, einer Tetrabromverbindung von Oligomeren des alpha-Methylstyrens

mit einem Oligomerisierungsgrad von 4 und 1,95 Carboxylgruppen pro Molekül als Emulgator angesetzt. Hierzu wird der in Wasser schwer lösliche Emulgator in dem Autoklav vorgelegt. In der wässrigen Phase werden 0,2 % Kaliumperoxydisulfat, bezogen auf Vinylchlorid, gelöst und diese in den Autoklav eingesaugt. Dann saugt man in den weitgehend sauerstofffreien Autoklav 0,15 % Ammoniak, bezogen auf Vinylchlorid, in Form einer 25 %igen Lösung zur Einstellung eines pH-Wertes von ca. 11 und drückt anschließend das Vinylchlorid dazu. Unter Rühren wird der Ansatz bei 325 K polymerisiert. Nach einem Druckabfall von 0,8 auf 0,02 MPa innerhalb 10 Stunden ist die Reaktion beendet. Es wird ein viskoser Latex mit einem PVC vom K-Wert 67 erhalten. Das Polymerisat gibt Produkte mit einer hohen Transparenz von 60 %, gemessen gegen Luft.

Beispiel 2

90 Gew.-Tle. Vinylchlorid werden mit 10 Gew.-Tln. Methacrylsäuremethylester copolymerisiert. Dazu wird die wässrige Phase mit darin gelöstem 0,2 % Kaliumperoxydisulfat, bezogen auf Kohlenwasserstoffe, in einem Phasenverhältnis entsprechend Beispiel 1 in den sauerstofffreien Polymerisationsautoklav eingesaugt. Anschließend saugt man den Methacrylsäuremethylester ein, in dem 1,0 %, bezogen auf Gesamtkohlenwasserstoffe, des im Beispiel 1 angeführten Tetrabromoligomeren gelöst wurden. Nach dem Spülen mit Stickstoff drückt man 0,15 % Ammoniak, bezogen auf Kohlenwasserstoffe, in Form einer 25 %igen wässrigen Lösung in den Autoklav ein. Nach dem Zudrücken des Vinylchlorids wird bei 325 K bis zu einem Druckabfall auf 0,02 MPa polymerisiert. Die Reaktion ist nach 8 Stunden beendet. Der erhaltene Latex kann mit Essigsäure leicht koaguliert werden und ergibt Produkte mit einer hohen Transparenz von 68 %, gemessen gegen Luft.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur radikalischen Emulsionspolymerisation von Vinylchlorid und Copolymerisation mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen in Gegenwart von Emulgatoren, gekennzeichnet dadurch, daß als Emulgatoren hochliophile Substanzen, beispielsweise Alkali- oder Ammoniumsalze der Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Schwefelsäureendgruppen enthaltenden Halogenierungsprodukte, bevorzugt Bromierungsprodukte, von Oligovinylaromaten, beispielsweise alpha-Alkylstyren, in Mengen von 0,5 bis 5,0 %, bezogen auf eingesetzte Kohlenwasserstoffe, verwendet werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß 0,1 bis 3,0 % der hochliophilen Substanzen, bezogen auf Kohlenwasserstoffe, im Gemisch mit bekannten Emulgatoren mit ausgeglichener hydrophiler-liophiler Balance verwendet werden.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die alpha-Alkylstyrene Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen enthalten, der Oligomerisierungsgrad 2 bis 8, bevorzugt 4 beträgt und die Zahl der Säureendgruppen bei 1 bis 2 liegt.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die hochliophilen Emulgatoren direkt in dem Polymerisationsautoklav vorgelegt oder durch Suspendieren in der wässrigen Phase bzw. Lösen in den Kohlenwasserstoffen in das Reaktionsgemisch eingebracht werden.