



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>: C 08 J 3/20  
C 08 L 27/06  
B 29 B 1/04  
B 29 B 1/06



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

⑫ PATENTSCHRIFT A5

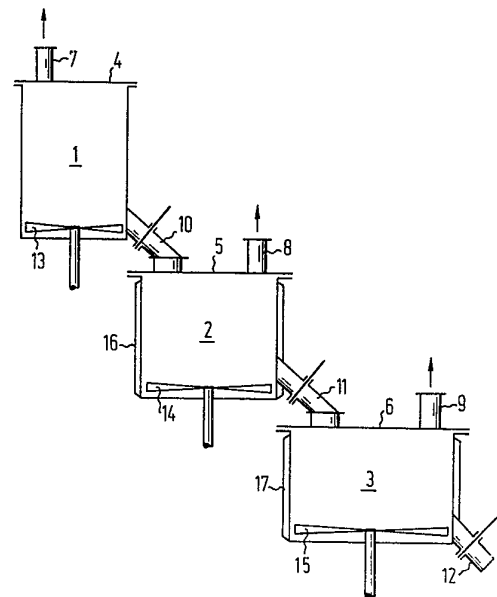
⑪

630 397

<p>⑲ Gesuchsnummer: 14082/77</p> <p>⑳ Anmeldungsdatum: 17.11.1977</p> <p>㉓ Priorität(en): 22.11.1976 DE 2653019</p> <p>㉔ Patent erteilt: 15.06.1982</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 15.06.1982</p>	<p>⑦③ Inhaber: Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80 (DE)</p> <p>⑦② Erfinder: Erich Jauss, Burgkirchen/Alz (DE) Ernst Maier, Burgkirchen/Alz (DE)</p> <p>⑦④ Vertreter: Brühwiler &amp; Co., Zürich</p>
--	--

⑤④ Verfahren und Vorrichtung zum Aufbereiten von Vinylchlorid-Polymerisaten.

⑤⑦ Zur Herstellung von verarbeitungsfertigen, pulverförmigen Mischungen auf der Basis von Vinylchlorid-Polymerisaten mit im Vergleich zum eingesetzten Vinylchlorid-Polymerisat weitgehend reduziertem Gehalt an monomeren Vinylchlorid wird z.B. ein Schnellmischer (1) mit schnellaufendem Rührwerkzeug (13), ein Tempermischer (2) mit Rührwerkzeug (14) und ein Kühlmischer (3) mit Rührwerkzeug (15) kaskadenförmig angeordnet. In den Mixern werden das pulverförmige Vinylchlorid-Polymerisat und Verarbeitungshilfsstoffe gemischt und dabei im Schnellmischer (1) auf eine Endtemperatur von 70 bis 160°C erhitzt. Die pulverförmige Mischung wird bei dieser Temperatur im Tempermischer (2) zunächst weitergemischt und erst dann im Kühlmischer (3) auf Raumtemperatur abgekühlt. Hierdurch können die VC-Monomergehalte der eingesetzten VC-Polymerisate bis in den Bereich von 1 ppm und darunter reduziert werden.



## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von verarbeitungsfertigen, pulverförmigen Mischungen auf der Basis von Vinylchlorid-Polymerisaten mit im Vergleich zum eingesetzten Vinylchlorid-Polymerisat weitgehend reduziertem Gehalt an monomerem Vinylchlorid, bei dem pulverförmiges Vinylchlorid-Polymerisat gemeinsam mit Verarbeitungshilfsstoffen in mehreren nacheinander stehenden Mixern mit Rührwerkzeug gemischt wird, wobei die pulverförmige Mischung im ersten Mischer bis zu einer Endtemperatur von 70 bis 160 °C erhitzt und im letzten Mischer auf Raumtemperatur abgekühlt wird, dadurch gekennzeichnet, dass nach Erreichen der Endtemperatur die pulverförmige Mischung bei einer Temperatur von 70 bis 160 °C weitergemischt und erst dann abgekühlt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Weitermischen in 1 bis 3 Mixern, die nach dem ersten Mischer stehen, erfolgt, wobei jeweils 3 bis 30 Minuten lang gemischt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass bis zu einer Endtemperatur von 90 bis 140 °C erhitzt wird und das Weitermischen bei einer Temperatur von 100 bis 130 °C erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Erhitzen auf die Endtemperatur durch die mit dem Rührwerkzeug eingebrachte Friktionswärme erfolgt, wobei das Rührwerkzeug mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 20 bis 60 m/sec. läuft, und das Weitermischen 5 bis 15 Minuten lang erfolgt, wobei das Rührwerkzeug mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 0,2 bis 1 m/sec läuft und durch Beaufschlagung mit einem flüssigen Heizmedium die Temperatur während des Weitermischens gehalten wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass während des Mischens auf Endtemperatur und während des Weitermischens ein Inertgas oder Luft durch die Mischung geblasen wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass während des Mischens auf Endtemperatur und während des Weitermischens die Mischung unter vermindertem Druck gehalten wird.

7. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, bestehend aus einem Mischer mit schnell laufendem Rührwerkzeug zum Mischen und Erhitzen des pulverförmigen Vinylchlorid-Polymerisates und der Verarbeitungshilfsstoffe und aus einem nachgeschalteten Mischer mit langsam laufendem Rührwerkzeug zum Abkühlen der erhitzten Mischung auf Raumtemperatur, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen dem Schnellmischer (1) und dem Kühlmischer (3) mindestens ein weiterer Mischer (2) mit Rührwerkzeug (14) angeordnet ist.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen dem Schnellmischer (1) und dem Kühlmischer (3) ein bis drei Tempermischer (2) angeordnet sind.

9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass jeder Mischer (1, 2, 3) aus einem stehenden, zylindrischen Behälter besteht, der mit einem verschliessbaren Deckel (4, 5, 6) mit Entlüftung (7, 8, 9), mit einem verschliessbaren Auslauf (10, 11, 12) und mit einem bodenseitig angeordneten Rührwerkzeug (13, 14, 15) versehen ist und der Tempermischer (2) und der Kühlmischer (3) doppelwandig ausgebildet sind.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass Schnellmischer (1), Tempermischer (2) und Kühlmischer (3) in Form einer Kaskade angeordnet sind, wobei der Schnellmischer (1) räumlich am höchsten steht.

Vergleich zum eingesetzten Vinylchlorid-Polymerisat weitgehend reduziertem Gehalt an monomerem Vinylchlorid.

Die nach den bekannten technischen Verfahren, beispielsweise nach der Emulsions-, Suspensions- und Masse-Polymerisation hergestellten Vinylchloridhomo- und Copolymerisate enthalten, je nach Herstellungsverfahren, mehr oder weniger grosse Mengen an Vinylchlorid (VC). Bei den bekannten Verarbeitungsmethoden dieser Polymerisate durch thermoplastische Verformung zu Gebrauchsgegenständen, beispielsweise bei der Kalandrierung oder Extrusion, entweder nur ein Teil des VC, so dass die gefertigten Artikel, beispielsweise Folien oder Flaschen, noch einen relativ hohen Gehalt an monomerem VC aufweisen. In neuerer Zeit hat man festgestellt, dass monomeres VC nicht so ungefährlich ist, wie lange Zeit angenommen wurde, so dass die Forderung besteht, aus den Polymerisaten auf der Basis von Vinylchlorid vor der Verarbeitung zu Gebrauchsgegenständen das monomere VC möglichst weitgehend zu entfernen, wobei im Falle der Verarbeitung zu Lebensmittel-Verpackungen der Gehalt an Rest-Vinylchlorid sogar weniger als 1 ppm (ppm = Teil pro Million) betragen sollte (vergl. H. Huber, Chemie-Ingenieur-Technik, 47. Jahrgang, 1975, Nr. 19, Seiten 803 bis 807).

Es ist bekannt (vergl. oben zitierte Literaturstelle), dass bei einer gebräuchlichen Methode zur Herstellung von verarbeitungsfertigen, pulverförmigen Mischungen auf der Basis von VC-Polymerisaten, bei der pulverförmiges Vinylchlorid-Polymerisat gemeinsam mit Verarbeitungshilfsstoffen in einem Schnellmischer (Mischer, dessen Rührwerkzeug mit einer Umfangsgeschwindigkeit von mehr als 10 m/sec, in der Regel 25 bis 40 m/sec läuft) bis zu einer Endtemperatur von etwa 130 bis 140 °C gemischt wird (Heissmischen) und die pulverförmige Mischung anschliessend in einem Kühlmischer (Mischer dessen Rührwerkzeug mit niedriger Umfangsgeschwindigkeit läuft) abgekühlt wird (Kühlmischen), die VC-Monomerengehalte des eingesetzten VC-Polymerisates beträchtlich reduziert werden. Dieser so reduzierte Gehalt an monomerem VC liegt jedoch, selbst wenn das eingesetzte Polymerisat nur noch VC-Mengen von 50 ppm und darunter enthält, in der Regel im Bereich von 10 ppm. Zwar lässt sich die Wirkung des Heissmischens noch etwas steigern, wenn der Mischvorgang im Schnellmischer (Heissmischer) bis auf Endtemperaturen von 150 bis 160 °C weitergeführt wird und /oder wenn während des Mischens mit einem Inertgas gespült wird. Bei so hohen Temperaturen findet jedoch mit den üblichen Stabilisatormengen bereits eine thermische Überbeanspruchung des VC-Polymerisates statt, die zur Folge hat, dass bei der Weiterverarbeitung der Mischung zu Formkörpern, beispielsweise bei der Kalandrierung zu Folien, die Formkörper nicht mehr die für die Verwendung erforderliche Stabilität gegen Einwirkung von Wärme bzw. Licht aufweisen und verschiedentlich gelbliche oder sogar bräunliche Farbtöne zeigen. Durch den Einsatz erhöhter Mengen an wirksamen Stabilisatoren kann die thermische Überbeanspruchung zwar hintangehalten werden, jedoch führt diese Art des Vorgehens zu einer beträchtlichen Verteuerung des erzeugten Artikels.

Es hat sich gezeigt, dass bei der thermoplastischen Verformung zu Gebrauchsgegenständen, beispielsweise beim Extrudieren oder Kalandrieren, nur noch wenig VC ausgetrieben wird. Man ist deshalb darauf angewiesen, den Monomeren-Gehalt in der verarbeitungsfertigen Mischung soweit wie möglich zu reduzieren, um beispielsweise die geforderten Werte von unter 1 ppm für Lebensmittel-Verpackungen gewährleisten zu können.

Es ist daher versucht worden, die Wirkung des Heiss-Kühlmischens im Hinblick auf die Entfernung von monomerem VC zu erhöhen. Zu diesem Zweck wird dem Mischgut vor oder während des Heissmischens Wasser oder andere flüchtige Sub-

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von verarbeitungsfertigen, pulverförmigen Mischungen auf der Basis von Vinylchlorid-Polymerisaten mit im

stanzen, wie beispielsweise niedere Alkohole, zugegeben (vergl. DT-OS 24 53 909 und DT-OS 26 12 096).

Die vorliegende Erfindung geht von der Feststellung aus, dass die VC-Entgasung zeit- und temperaturabhängig ist. Beim bekannten Heiss-Kühlmischen wird die über das rotierende Werkzeug eingebrachte Energie (Friktionswärme), die zur Erwärmung des Mischgutes führt, nicht optimal zur Entgasung ausgenutzt, da sofort nach Erreichen der Mischungsendtemperatur das Mischgut möglichst rasch im Kühlmischer auf Raumtemperatur abgekühlt wird, um die Taktzeit des Heiss-Kühlmischprozesses möglichst kurz und folglich den Durchsatz (Kapazität) möglichst hoch zu halten. Längere Taktzeiten, insbesondere wenn auf hohe Endtemperaturen gemischt wird, würden nicht nur die Gefahr für eine thermische Schädigung des VC-Polymerisates erhöhen, sondern sie sind auch wegen der daraus folgenden Verlängerung der Mischzeit mit einem erheblichen Kapazitätsverlust (Durchsatzverlust) verbunden.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, das bekannte Heiss-Kühlmischverfahren zur Herstellung von verarbeitungsfertigen, pulverförmigen Mischungen auf der Basis von VC-Polymerisaten dahingehend zu verbessern und eine Vorrichtung hierzu vorzuschlagen, dass die VC-Monomerengehalte der eingesetzten VC-Polymerisate bis in den Bereich von 1 ppm und darunter reduziert werden können, wobei die Taktzeit gleich oder sogar kürzer ist und wobei die Zugabe von flüchtigen Substanzen zur Förderung der VC-Entgasung nicht notwendig ist.

Diese Aufgabe wird bei dem Verfahren zur Herstellung von verarbeitungsfertigen, pulverförmigen Mischungen auf der Basis von Vinylchlorid-Polymerisaten mit im Vergleich zum eingesetzten Vinylchlorid-Polymerisat weitgehend reduziertem Gehalt an monomerem Vinylchlorid, bei dem pulverförmiges Vinylchlorid-Polymerisat gemeinsam mit Verarbeitungshilfsstoffen in mehreren nacheinander stehenden Mischern mit Rührwerkzeug gemischt wird, wobei die pulverförmige Mischung im 1. Mischer bis zu einer Endtemperatur von 70 bis 160 °C erhitzt und im letzten Mischer auf Raumtemperatur abgekühlt wird, erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass nach Erreichen der Endtemperatur die pulverförmige Mischung bei einer Temperatur von 70 bis 160 °C weitergemischt und erst dann abgekühlt wird.

Das Weitermischen kann einmalig oder mehrmalig (in mehreren Stufen), d.h. in einem oder mehreren Mischern, die nach dem ersten Mischer stehen, vorgenommen werden, wobei nach Beendigung des Mischens in einem Mischer das Mischgut in den nächststehenden Mischer entleert wird; vorteilhaft wird das Weitermischen z.B. in ein bis drei Mischern durchgeführt. Die Mischzeit in den einzelnen Stufen ist sehr variabel. Sie richtet sich z.B. einerseits nach der gewählten Taktzeit des Schnellmischers, andererseits auch nach dem angestrebten Rest-VC-Monomerengehalt der verarbeitungsfertigen Vinylchlorid-Polymerisatmischung und liegt im allgemeinen bei 3 bis 30 Minuten, vorzugsweise bei 5 bis 15 Minuten. (Die Mischzeit im ersten Mischer, in dem das Mischgut auf eine Endtemperatur von 70 bis 160 °C erhitzt wird, ergibt sich z.B. zwangsläufig aus der gewünschten Endtemperatur und der gewählten Umdrehungszahl des Mischwerkzeuges). Die Temperatur des Mischgutes während des Weitermischens liegt vorzugsweise so hoch wie die Endtemperatur (im ersten Mischer) d.h. im Bereich von 70 bis 160 °C. Unterhalb von 70 °C verläuft nämlich die Entfernung des monomeren VC z.B. nur unvollständig und langsam und oberhalb 160 °C kann bereits eine so hohe thermische Beanspruchung auftreten, die eine unwirtschaftliche Stabilisierung des VC-Polymerisates erfordern würde. Bevorzugt beträgt die Endtemperatur 90 bis 140 °C. Das Weitermischen erfolgt ebenso vorzugsweise bei 90 bis 140 °C, insbesondere bei 100 bis 130 °C, wobei die Mischguttemperatur (innerhalb einer Mischstufe) zweckmässigerweise in etwa konstant gehalten wird.

Das Erhitzen des Mischgutes im ersten Mischer und während des Weitermischens kann durch indirekte Beheizung, beispielsweise mittels elektrischer Heizeinrichtung oder mittels flüssiger Heizmedien erfolgen. Sie kann auch durch direkte Erwärmung des Mischgutes, nämlich mittels der durch das Rührwerkzeug eingebrachten Rührenergie (Friktionswärme) erfolgen. Es können auch beide Erwärmungsarten kombiniert werden. Im ersten Mischer erfolgt das Erhitzen auf Endtemperatur vorzugsweise durch die mit dem Rührwerkzeug eingebrachte Friktionswärme. Während des Weitermischens wird im wesentlichen zweckmässigerweise indirekt beheizt und daher das Rührwerkzeug langsam laufend eingestellt, weil sich dadurch das Konstanthalten der Temperatur des Mischgutes besser bewerkstelligen lässt. Vorzugsweise wird durch Beaufschlagung eines doppelwandig ausgebildeten Mischers mit einem flüssigen Heizmedium erwärmt, wobei die Umfangsgeschwindigkeit des Rührwerkzeuges 1/10 der des Schnellmischers beträgt und vorzugsweise im Bereich von 0,2 m/sec bis 1 m/sec liegt.

Die Wirkung der Entfernung von Monomeren im Ausgangs-VC-Polymerisat kann beim erfindungsgemässen Verfahren noch dadurch verbessert werden, wenn während des Erhitzens auf Endtemperatur und während des Weitermischens ein Inertgas durch die Mischung geblasen oder das Mischgut unter vermindertem Druck gehalten wird und auf diese Weise für eine besonders gute Abführung der entstehenden Gase bzw. Dämpfe aus den Mischern gesorgt wird. Ferner kann, gegebenenfalls in Kombination mit diesen Massnahmen, dem Mischgut im ersten Mischer und/oder vor dem Weitermischen Wasser oder andere flüchtige Substanzen (gemäss der DT-OS 24 53 909) in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Mischgut, zugesetzt werden.

Unter VC-Polymerisat sind z.B. zu verstehen ein oder mehrere Homo-, Ppropf- oder Copolymerisate des Vinylchlorids. Sie können nach kontinuierlichen oder Chargen-Polymerisationsverfahren hergestellt werden, beispielsweise nach einem Emulsions-, Suspensions- oder Masse-Polymerisationsverfahren.

Zur Copolymerisation mit Vinylchlorid sind beispielsweise folgende Monomere geeignet: Olefine, wie Äthylen oder Propylen; Vinylester von geradkettigen oder verzweigten Carbonsäuren mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Vinylacetat, -propionat, -butyrat, -2-äthylhexoat, Vinylisotridecansäureester; Vinylhalogenide, wie Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, Vinylidenchlorid; Vinyläther, Vinylpyridin, ungesättigte Säuren, wie Malein-, Fumar-, Acryl-, Methacrylsäure und deren Mono- oder Diester mit Mono- oder Dialkoholen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen; Acrylnitril, Styrol.

Zur Ppropfpolymerisation können beispielsweise elastomere Polymerisate verwendet werden, die durch Polymerisation von einem oder mehreren folgender Monomeren erhalten wurden: Diene, wie Butadien, Cyclopentadien; Olefine, wie Äthylen, Propylen; Styrol, ungesättigte Säuren, wie Acryl- oder Methacrylsäure, sowie deren Ester mit Mono- oder Dialkoholen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen; Acrylnitril, Vinylverbindungen, wie Vinylester von geradkettigen oder verzweigten Carbonsäuren mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatomen; Vinylhalogenide, wie Vinylchlorid, Vinylidenchlorid.

Nach der Polymerisation können den als wässrige Dispersion oder Pulver anfallenden Polymerisaten weitere Stoffe zur Verbesserung der Eigenschaften der Polymerisate zugesetzt werden. Das VC-Polymerisat kann zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens als weitgehend trockenes Pulver eingesetzt werden.

Dem VC-Polymerisat werden z.B. die im Rahmen der Aufbereitung üblichen und zweckmässigen Verarbeitungshilfsstoffe, wie Wärmestabilisatoren, Lichtstabilisatoren, Gleitmittel, Weichmacher, Füllstoffe, Pigmente, modifizierende Mittel, wie Mittel zur Verbesserung der Schlagzähigkeit, der optischen

Qualität, der antistatischen oder antibeschlag-Eigenschaften, sowie der Flammfestigkeit zugegeben.

Als Wärme- bzw. Lichtstabilisatoren sind beispielsweise geeignet Mono- und Dialkylzinnverbindungen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, bei denen die restlichen Wertigkeiten des Zinns über Sauerstoff und/oder Schwefelatome mit weiteren Substituenten verbunden sind; Aminocrotonsäureester, Harnstoff und Thioharnstoffderivate, wie Monophenylharnstoff und Diphenylthioharnstoff;  $\alpha$ -Phenylindol, Salze der Erdalkalimetalle, sowie von Zink, Cadmium oder Blei mit aliphatischen Carbonsäuren oder Oxycarbonsäuren, mit gegebenenfalls alkylierten aromatischen Hydroxyverbindungen; basische und neutrale Bleisalze anorganischer Säuren, wie Schwefel-Phosphor- oder phosphorige Säure. Die Stabilisatoren werden in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmischung eingesetzt, sie können auch in Mischung untereinander sowie mit Antioxydantien, wie alkylsubstituierte Hydroxyverbindungen oder Organophosphorsäureestern, beispielsweise Tris-(mon- bzw. die-)nonylphenylphosphite, eingesetzt werden. Zur Verbesserung der Lichtbeständigkeit können den Mischungen ultraviolettes Licht absorbierende Substanzen, wie Benzophenon- oder Benzotriazol-Derivate zugegeben werden.

Als Gleitmittel können beispielsweise ein oder mehrere höhere aliphatische Carbonsäuren und Oxycarbonsäuren, sowie deren Ester und Amide, wie Stearinsäure, Montansäure, Glycerinmonooleat, Bis-stearoyl- bzw. Bis-palmitoyl-äthylendiamin, Montansäureester von Äthandiol oder 1,3-Butandiol; Fettalkohole mit mehr als 10 Kohlenstoffatomen, sowie deren Äther; niedermolekulare Polyolefine oder Hartparaffine, in Mengen von 0,1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmischung, verwendet werden. Als Weichmacher können beispielsweise ein oder mehrere Ester aromatischer oder aliphatischer Di- und Tricarbonsäuren, höherer Alkylsulfonsäuren und der Phosphorsäure, wie Dibutyl-di-2-äthylhexyl-, Dicyclohexyl-, Didecyl-, Butylbenzyl-phthalat, Di-n-hexylacelat, Dibutylsebacat, Di-2-äthylhexyladipat, Acetyltributyl-, Acetyltri-2-äthylhexylcitrat, Alkylsulfosäureester des Phenols bzw. Kresols, Diphenyl-2-äthylhexyl-, Trikresyl-phosphat; epoxydierte Soja- oder Rizinusöle, ferner polymere Weichmacher, beispielsweise Adipinsäurepolyester mit aliphatischen Diolen, deren freie Hydroxygruppen gegebenenfalls acetyliert sind, in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmischung, verwendet werden. Als Füllstoffe können beispielsweise ein oder mehrere anorganische Oxide, Carbonate oder Silikate, wie Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Calciumcarbonat, Aluminiumsilikat verwendet werden. Als Pigmente sind ausser den obengenannten beispielsweise verwendbar Titandioxid, Zinkoxid, Zinksulfid, Bariumsulfat, Russ sowie weitere hitzebeständige anorganische und organische Farbpigmente. Als modifizierende Mittel zur Verbesserung der Schlagzähigkeit sind beispielsweise verwendbar ein oder mehrere Polymerisate aus Dienen, wie Butadien, Cyclopentadien, mit Acryl- und Methacrylsäuren, deren Estern mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Butyl-2-Äthylhexylacrylat, Methylmethacrylat, deren Amidn, Nitrilen, wie Acrylnitril, sowie mit Styrol und substituierten Styrolen, ferner Polymerisate aus Olefinen, wie Äthylen, Propylen, gegebenenfalls in Mischung mit Vinylestern aliphatischer Alkohole, wie Vinylacetat, mit Vinylhalogeniden, wie Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid, ausserdem mit chlorierten Polyolefinen, wie Chlorpolyäthylen.

Den Mischungen können ferner Mittel zur optischen Aufhellung, zur Verbesserung der antistatischen, sowie der antibeschlag-Eigenschaften, der Flammfestigkeit, sowie der Fließfähigkeit bei der thermoplastischen Weiterverarbeitung von Halbzeugen und zur Verbesserung weiterer Gebrauchseigenschaften zugegeben werden.

Die erfindungsgemässe Vorrichtung zur Herstellung von verarbeitungsfertigen, pulverförmigen Mischungen auf der Ba-

sis von Vinylchlorid-Polymerisaten mit im Vergleich zum eingesetzten Vinylchlorid-Polymerisat weitgehend reduziertem Gehalt an monomeren Vinylchlorid besteht aus einem Mischer mit schnell laufendem Rührwerkzeug (Schnellmischer) zum Mischen und Erhitzen des pulverförmigen Vinylchlorid-Polymerisats und der Verarbeitungshilfsstoffe, aus einem nachgeschalteten Mischer mit langsam laufendem Rührwerkzeug (Kühlmischer) zum Abkühlen der erhitzten Mischung auf Raumtemperatur und ist dadurch gekennzeichnet, dass zwischen dem Schnellmischer und dem Kühlmischer mindestens ein weiterer Mischer mit Rührwerkzeug (Tempermischer) angeordnet ist.

Vorzugsweise sind zwischen dem Schnell- und dem Kühlmischer 1 bis 3 Tempermischer angeordnet. Der Rauminhalt jedes Tempermischers ist zweckmässigerweise grösser als der des Schnellmischers (Heissmischer), vorzugsweise ist er um das 1,5 bis 3fache grösser. Auch der Kühlmischer hat gegenüber dem Heissmischer ein etwa 1,5 bis 3faches Behältervolumen zum Erreichen einer optimalen Kühlfläche.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform besteht jeder Mischer aus einem stehenden, zylindrischen Behälter, der mit einem verschliessbaren Deckel mit Entlüftung (für das Entweichen bzw. Abführen der während des Mischens entstehenden Gase und gegebenenfalls Dämpfe), mit einem verschliessbaren Auslauf und mit bodenseitig angeordnetem Rührwerkzeug versehen ist und im Falle des Temper- und Kühlmischers doppelwandig ausgebildet ist.

Schnellmischer, Tempermischer und Kühlmischer sind vorteilhaft in einer Kaskade angeordnet, wobei der Schnellmischer räumlich am höchsten steht.

Das Verfahren und die Vorrichtung gemäss Erfindung weisen mehrere bedeutende Vorteile auf. Das Verfahren und die Vorrichtung sind betrieblich einfach zu verifizieren, da in VC-Polymerisate verarbeitenden Betrieben häufig Heiss-Kühlmischaggregate vorhanden sind. Das erfindungsgemässe Verfahren stellt eine besonders effektvolle Methode zur Entfernung von Monomeren, insbesondere von monomeren VC aus VC-Polymerisaten dar.

Anhand einer in der Zeichnung dargestellten Ausführungsform und in Verfahrensbeispielen wird nun die Erfindung näher erläutert und dabei die überraschend hohe Wirkung des erfindungsgemässen Verfahrens aufgezeigt.

Fig. 1 zeigt eine Ausführungsform der erfindungsgemässen Vorrichtung, bei der der Schnellmischer 1 (Rauminhalt 40 Liter), der Tempermischer 2 (Rauminhalt 80 Liter) und der Kühlmischer 3 (Rauminhalt 150 Liter) in Kaskadenform angeordnet sind. Alle drei Mischer sind mit einem Verschlussdeckel 4, 5, 6 mit Entlüftungseinrichtung 7, 8, 9 mit einem verschliessbaren Auslaufstutzen 10, 11, 12 und mit bodenseitig angeordnetem Rührwerkzeug 13, 14, 15 versehen. Der Tempermischer 2 und der Kühlmischer 3 besitzen einen Doppelmantel 16, 17 zwecks Beaufschlagung mit einem flüssigen Heiz- bzw. Kühlmedium.

#### Verfahrensbeispiele

Das Aufbereiten der Ausgangsmischungen (Rezepturen) erfolgt mit dem oben beschriebenen Mischaggregat, wobei das Erhitzen des Mischgutes im Schnellmischer (Heissmischer) durch das schnell laufende (Umfangsgeschwindigkeit 55 m/sec) Rührwerkzeug, im zweiten Mischer durch Beaufschlagung mit einem flüssigen Heizmedium (Umfangsgeschwindigkeit des Rührwerkzeuges: 0,5 m/sec) und das Abkühlen des Mischgutes im Kühlmischer (Umfangsgeschwindigkeit des Rührwerkzeuges: 0,6 m/sec) durch Beaufschlagung mit einem flüssigen Kühlmedium vorgenommen wird.

Um eine vom VC-Gehalt der Ausgangspolymerisate unabhängige, besonders sichere und auch anschauliche Aussage über die Wirkung des erfindungsgemässen Verfahrens gegenüber dem bekannten Heiss-Kühlmischen machen zu können, wird das nachstehende dargelegte Versuchsprogramm durchgeführt.

**Rezeptur 1**

100,0	Teile Vinylchlorid-Homopolymerisat, hergestellt nach dem Masse-Polymerisationsverfahren, K-Wert (nach DIN 53726, H. Fikentscher) im Bereich von 57 bis 67
1,5	Teile Di-n-octylzinnthioglykolsäureester
0,2	Teile Glycerinmonooleat/Glycerindioleat
0,1	Teil Montansäureester (Wachs E)

10 Proben der Rezeptur 1, die sich dadurch unterscheiden, dass das Masse-Polyvinylchlorid jeweils eine andere Menge an monomerem VC enthält (1. Probe 73 ppm, 2. Probe 24 ppm, 3. Probe 19 ppm, 4. Probe 5 ppm, 5. Probe 13 ppm, 6. Probe 3 ppm, 7. Probe 27 ppm, 8. Probe 14 ppm, 9. Probe 9 ppm, 10. Probe 105 ppm) werden nach dem erfindungsgemässen Verfahren in 3stufiger Ausführungsform und nach dem bekannten Heiss-Kühlmischen (ein 2stufiges Verfahren) aufbereitet.

Bei der erfindungsgemässen Aufbereitung wird wie folgt behandelt:

Jede Probe wird im 1. Mischer (Heissmischer) vorgelegt und auf eine Endtemperatur von 130 °C gemischt, anschliessend wird in den 2. Mischer abgelassen und bei 130 °C, über die gleiche Zeit, die zum Erreichen der 130 °C-Endtemperatur notwendig war, weitergemischt und hierauf in den Kühlmischer abgelassen und auf 30 °C abgekühlt.

Jede Probe wird im 1. Mischer vorgelegt und auf eine Endtemperatur von 120 °C gemischt, anschliessend wird in den 2. Mischer abgelassen und bei 120 °C, über die gleiche Zeit, die zum Erreichen der 120 °C-Endtemperatur notwendig war, weitergemischt und hierauf in den Kühlmischer abgelassen und auf 30 °C abgekühlt.

Jede Probe wird im 1. Mischer vorgelegt und auf eine Endtemperatur von 100 °C gemischt, anschliessend wird in den 2. Mischer abgelassen und bei 100 °C, über die gleiche Zeit, die zum Erreichen der 100 °C-Endtemperatur notwendig war, weitergemischt und hierauf in den Kühlmischer abgelassen und auf 30 °C abgekühlt.

Bei der Aufbereitung nach dem bekannten Heiss-Kühlmischen wird wie folgt behandelt:

Jede Probe wird im 1. Mischer vorgelegt und auf eine Endtemperatur von 130 °C gemischt, anschliessend wird in den Kühlmischer abgelassen und auf 30 °C abgekühlt.

Jede Probe wird im 1. Mischer vorgelegt und auf eine Endtemperatur von 120 °C gemischt, anschliessend wird in den Kühlmischer abgelassen und auf 30 °C abgekühlt.

**Rezeptur 2**

100,0	Teile eines VC-Mischpolymerisates mit 10 Gew.-% Vinylacetat als Comonomerem, hergestellt nach dem Suspensions-Polymerisationsverfahren, K-Wert 60
1,5	Teile Di-n-octylzinnthioglykolsäureester
0,2	Teile Glycerinmonooleat/Glycerindioleat
0,1	Teil Montansäureester (Wachs E)

10 Proben der Rezeptur 2, die sich dadurch unterscheiden, dass das VC-Vinylacetat-Copolymerisat jeweils eine andere Menge an monomerem VC enthält (1. Probe 20 ppm, 2. Probe 70 ppm, 3. Probe 10 ppm, 4. Probe 200 ppm, 5. Probe 150 ppm, 6. Probe 8 ppm, 7. Probe 5 ppm, 8. Probe 15 ppm, 9. Probe 3 ppm, 10. Probe 2 ppm) werden nach dem erfindungsgemässen Verfahren in 3stufiger Ausführungsform und nach dem bekannten Heiss-Kühlmischen (ein 2stufiges Verfahren) aufbereitet:

Die Behandlung der Proben erfolgt wie bei der Rezeptur 1.

Die VC-Bestimmung erfolgt gaschromatographisch nach der «head-space-Methode» (Zeitschrift für Analytische Chemie 255/2971, Seiten 345 bis 350).

Das Ergebnis des Versuchsprogramms ist in Fig. 2 mit der Ordinate Y und der Abszisse X zusammengefasst:

$$Y = \frac{\text{VC-Konzentration der behandelten, gebrauchsfertigen Mischung}}{\text{VC-Konzentration des Ausgangspolymerisates}} \times 100$$

X = die Summenhäufigkeit in Prozent der Probenzahl (Fälle).

Diese Darstellungsweise wird deshalb gewählt, weil sie sich besonders gut eignet, eine Aussage über die Wahrscheinlichkeit zu treffen, mit der ein bestimmter VC-Entwert (VC-Wert der aufbereiteten Ausgangsmischung) erreicht wird; diese Darstellungsweise ist darüberhinaus anschaulich und lässt eine sichere Aussage zu, d.h. eine Aussage, die unabhängig ist vom VC-Gehalt des Ausgangs-Polymerisates.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse einiger Einzelversuche des Versuchsprogramms angeführt.

Aus der Fig. 2 und der Tabelle 1 geht die überraschend hohe Wirksamkeit des erfindungsgemässen Verfahrens (dreistufig) verglichen mit dem bekannten Heiss-Kühlmischverfahren (zweistufig) deutlich hervor.

Die 100 °C-Kurve (Fig. 2) des erfindungsgemässen Dreistufen-Verfahrens verläuft unterhalb der 120 °C-Kurve des bekannten Zweistufen-Verfahrens; dies bedeutet, dass selbst bei der niedrigen Mischtemperatur von 100 °C sowohl ein erheblicher Kapazitätsgewinn (Durchsatz der Mischanlage) als auch ein wesentlich niedrigerer VC-Endwert erzielt wird. Die 120 °C-Kurve des Dreistufen-Verfahrens verläuft wiederum unter der 130 °C-Kurve des zweistufigen Verfahrens. Auch hier ist ein beträchtlicher Leistungsgewinn bei gleichzeitig ausserordentlich niedrigem VC-Endwert zu verzeichnen (vgl. auch Tabelle 1).

Diese Wirkungen treten bei höheren Mischtemperaturen in noch stärkerem Masse ein (vgl. Fig. 2, 130 °C-Kurven, sowie Tabelle 1).

Aus der Fig. 2 ist beispielsweise ferner ersichtlich, dass mit dem zweistufigen Verfahren mit Endtemperatur 130 °C (vgl. Fig. 2: Kurve 130 °C, 2-stufig) der VC-Gehalt im Ausgangspolymerisat nur in 50% der Fälle auf 10% des Ausgangsgehaltes reduziert wird, d.h. bei einem Ausgangswert an VC von beispielsweise 10 ppm wird also nur in 50% der Fälle auf etwa 1 ppm reduziert. Beim erfindungsgemässen Verfahren (vgl. Fig. 2: Kurve 130 °C, 3-stufig) hingegen wird der VC-Gehalt des Ausgangspolymerisates in 95% aller Fälle auf 3% des Ausgangsgehaltes reduziert, d.h. bei einem Ausgangswert von VC von beispielsweise 10 ppm wird in 95% der Fälle auf etwa 0,3 ppm reduziert.

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren wird demnach das Ausgangspolymerisat in unerwartet hohem Masse von monomerem VC befreit. Diese Wirkung tritt überraschenderweise auch dann noch ein, wenn von einem Polymerisat mit bereits niedrigem VC-Gehalt ausgegangen wird, sodass in einem solchen Fall gebrauchsfertige Mischungen mit einem VC-Wert von sogar 0,1 ppm und darunter erhalten werden können.

Was das erfindungsgemässe Verfahren, verglichen mit dem bekannten Heiss-Kühlmischen ferner noch besonders auszeichnet ist, dass die extrem tiefen Werte an Rest-VC sogar bei einer niedrigeren Temperatur und mit einer kürzeren Taktzeit erreicht werden können, wobei die Gesamtverweilzeit, wenn überhaupt, nur unwesentlich verlängert ist. Wenn z.B. beim bekannten Heiss-Kühlmischen die Taktzeit 10 Minuten beträgt – das Mischgut also 10 Minuten im Heissmischer und 10 Minuten im Kühlmischer verweilt (Gesamtverweilzeit 20 Minuten) – so lässt sich mit dem erfindungsgemässen Verfahren (3-stufig) die Taktzeit ohne weiteres auf beispielsweise 8 Minuten verkürzen (Gesamtverweilzeit 24 Minuten), wobei zudem der Vorteil be-

steht, mit niedrigerer Endtemperatur arbeiten zu können und trotzdem der VC-Gehalt in der gebrauchsfertigen Mischung wesentlich tiefer liegt als beim bekannten Verfahren.

Tabelle 1

Ester Mischer (Heizmischer)		Zweiter Mischer (Tempermischer)		Dritter Mischer (Kühlmischer)		VC-Gehalt der Mischung nach dem Mischen  (ppm)
End- temperatur (°C)	Mischzeit (Minuten)	Misch- temperatur (°C)	Mischzeit (Minuten)	Tempera- tur (°C)	Zeit (Minuten)	
Rezeptur 1 – Dritte Probe (VC-Gehalt des Ausgangspolymerisates: 19 ppm)						
130	13	130	13	30	6	0,3
130	13	–	–	30	6	1,5
120	11	120	11	30	5	1,5
120	11	–	–	30	5	2,7
100	7,5	100	7,5	30	3	5,0
100	7,5	–	–	30	3	11,0
Rezeptur 2 – Dritte Probe (VC-Gehalt des Ausgangspolymerisates: 20 ppm)						
130	12	130	12	30	6	<0,1
130	12	–	–	30	6	0,9
120	11	120	11	30	5	0,1
120	11	–	–	30	5	1,3
100	9	100	9	30	3	2,8
100	9	–	–	30	3	2,5

