



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 218 105 A1

4(51) C 08 F 14/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F / 255 841 4

(22) 21. 10. 83

(44) 30.01.85

(71) VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD

(72) Krolop, Anne-Kathrein, Dipl.-Chem.; Kaltwasser, Hans, Dr. Dipl.-Chem.; Klodt, Rolf-Dieter, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Polymeren des Vinylchlorids

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren des Vinylchlorids mittels Suspensionspolymerisation für die Weichverarbeitung und die Anwendung im medizinischen Bereich. Das Ziel besteht in der Erreichung einer guten Weichmacheraufnahmefähigkeit, eines hohen Schüttgewichtes, hoher morphologischer Homogenität und der Eignung des sterilisierten Endproduktes gemäß Arzneibuch der DDR, 2. Ausgabe, für die Anwendung im medizinischen Bereich. Durch Verwendung von bestimmten Dispergatoren und Polymerisationshilfsstoffen soll diese Aufgabe gelöst werden. Es wird in Gegenwart bekannter Dispergatoren, vorzugsweise Celluloseethern und/oder Polyvinylalkoholen, unter Zusatz von 0,001 bis 0,5 Ma.-%, bezogen auf Vinylchlorid, eines Zitroesters, vorzugsweise des Monoesters, wobei der α -Monoglyceridgehalt 10 bis 12 %, der Gehalt an freier Zitronensäure 5 bis 7 % und die Jodzahl 2 bis 3 beträgt, polymerisiert.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Polymeren des Vinylchlorids

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren des Vinylchlorids mittels Suspensionspolymerisation für die Weichverarbeitung und die Anwendung im medizinischen Bereich.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung von Homo- und Copolymerisaten des Vinylchlorids mittels Suspensionspolymerisation ist bekannt. Sie erfordert unter anderem die Verwendung von Dispergatoren und Hilfsdispergatoren, die die Eigenschaften des Polymerisates wesentlich beeinflussen.

Für die Weichverarbeitung sind besondere Polymereigenschaften erforderlich. Dazu gehören hohe Porosität und damit gute Weichmacheraufnahmefähigkeit sowie hohes Schüttgewicht. Es ist bekannt, daß durch Zusatz von Fettsäurepartialmischestern (DD-WP 141 315), Zusatz von verschiedenen Sorbitestern mit bestimmten C-Anteilen (DD-WP 141 424) die genannten Eigenschaften erreicht werden können. Das gilt ebenfalls für den Zusatz von Teilestern aliphatischer Polycarbonsäuren mit langkettigen aliphatischen Alkoholen (DE-PS 1 224 497, DE-PS 1 295 815) und für Dispergatorkombinationen unterschiedlich substituierter Celluloseether (DD 134 315).

Für die Anwendung im medizinischen Bereich werden darüber hinaus noch besondere Anforderungen gestellt. Dazu gehören hohe morphologische Homogenität (geringe Stippenbildung) und medizinische Unbedenklichkeit. Die aus dem PVC hergestellten Endprodukte dürfen nach der Sterilisierung (Gas- und/oder Strahlensterilisierung) nur geringe chemische Veränderungen aufweisen und müssen die im Arzneibuch der DDR, 2. Ausgabe, geforderten biologischen Prüfungen (Prüfung auf hämolytisch wirkende Stoffe, Verträglichkeit am isolierten Froschherzen) bestehen. Es ist bekannt, daß diese Eigenschaften durch spezielle Zusätze wie Ethylen-Vinylacetatcopolymere und Erdalkalihydroxide (JP 062 090) sowie Antikoagulationsmittel (SU 914 591) hervorgerufen werden können.

Ein Verfahren zur Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid, bei dem die erforderlichen Eigenschaften für die Weichverarbeitung und die Anwendung im medizinischen Bereich während der Polymerisation mittels geeigneter Polymerisationshilfsstoffe ohne spezielle Zusätze erreicht werden, ist bis jetzt nicht bekannt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung von Homo- und Copolymerisaten des Vinylchlorids, das sich für die Weichverarbeitung eignet und im medizinischen Bereich einsetzbar ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Homo- bzw. Copolymerisaten des Vinylchlorids zu entwickeln, das es gestattet, unter Verwendung bekannter Dispergatoren Polymerisate herzustellen, die für die Weichverarbeitung und die Anwendung im medizinischen Bereich geeignet sind.

- Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Polymerisation mit bekannten Dispergatoren, vorzugsweise Celluloseethern und/oder Polyvinylalkoholen, unter

Zusatz von 0,001 bis 0,5 Masse-%, bezogen auf Vinylchlorid, eines Zitroesters, vorzugsweise des Monoesters, durchgeführt wird, wobei der α -Monoglyceridgehalt 10 bis 12 %, der Gehalt an freier Zitronensäure 5 bis 7 % und die Jodzahl 2 bis 3 betragen.

Die Polymerisation erfolgt nach dem diskontinuierlichen Suspensionsverfahren unter den allgemein üblichen Bedingungen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Zu 770 Teilen Wasser, 0,57 Teilen Polyvinylalkohol, 0,33 Teilen Celluloseether, 0,3 Teilen Natriumhydrogencarbonat, 500 Teilen Vinylchlorid und 0,35 Teilen Diethylhexylperoxydicarbonat werden 1,064 Teile eines Zitroesters, vorwiegend des Monoesters, zugegeben. Die Polymerisation erfolgt bei einer Temperatur von 55 °C unter Rührung. Die Vordispergierzeit beträgt 15 Minuten, die Aufheizzeit ca. 20 Minuten, die Solldruckzeit ca. 4 Stunden und die Nachpolymerisationszeit 90 Minuten. Es wurden Umsätze von 80 bis 87 % erreicht. Die erzielten Kennwerte enthält Tabelle 1.

Beispiel 2

Zu 770 Teilen Wasser, 0,67 Teilen Polyvinylalkohol, 0,38 Teilen Celluloseether, 0,3 Teilen Natriumhydrogencarbonat, 5,00 Teilen Vinylchlorid und 0,35 Teilen Diethylhexylperoxydicarbonat werden 2,08 Teile eines Zitroesters, vorwiegend des Monoesters, zugegeben. Die

Polymerisation erfolgte analog Beispiel 1. Es wurden Umsätze von 80 bis 83 % erreicht. Die erzielten Kennwerte enthält Tabelle 1.

Tabelle 1: Kennwerte der eingesetzten Tenside und der erhaltenen PVC/S-Produkte

Beispiele		bekannte technische Lösung	Beispiel 1	Beispiel 2
Kennwerte		Fettsäureglycerid	Zitroester	
Angaben zur Analytik der Tenside	Jodzahl	33	3	3
	Verseifungszahl (mg KOH/g)	161	347	347
	Monoglyceridgehalt (%)	40	10	10
	freie Zitronensäure (%)	-	7	7
Kennwerte des erhaltenen PVC/S-Pulvers	Schüttgewicht (g/l)	543	573	569
	Zentrifugennahme (%)	24,3	25,8	24,8
	Stippenklasse	3	2	2

Fortsetzung Tabelle 1:

Beispiele bekannte technische Lösung Beispiel 1 Beispiel 2

Kennwerte	Fettsäureglycerid		Zitroester
Ergebnisse der unlöslichen pharmazeutischen Prüfung laut Arzneibuch der DDR (2. Auflage)			
unlösliche Verunreinigungen organische Verunreinigungen	E	E	E
am sterilisierten Endprodukt x)	N	E	E
Chlorid-Ionen	N	E	E
pH-Wert	E	E	E
Hämolyse	N	E	E
Froschherztoxizität	N	E	E

x) E - entspricht dem Arzneibuch

N - entspricht nicht dem Arzneibuch

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von Polymeren des Vinylchlorids nach dem Prinzip der Suspensionspolymerisation, die für die Weichverarbeitung und die Anwendung im medizinischen Bereich geeignet sind, gekennzeichnet dadurch, daß die Polymerisation mit bekannten Dispergatoren, vorzugsweise Celluloseethern und/oder Polyvinylalkoholen, unter Zusatz von 0,001 bis 0,5 Masse-%, bezogen auf Vinylchlorid, eines Zitroesters, vorzugsweise des Monoesters, durchgeführt wird, wobei der α -Monoglyceridgehalt 10 bis 12 %, der Gehalt an freier Zitronensäure 5 bis 7 % und die Jodzahl 2 bis 3 betragen.