



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 08 J 3/20
C 08 L 27/06
C 08 F 6/00

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



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

630 102

<p>⑳ Gesuchsnummer: 13224/77</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 31.10.1977</p> <p>③① Priorität(en): 03.11.1976 DE 2650331</p> <p>㉔ Patent erteilt: 28.05.1982</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 28.05.1982</p>	<p>⑦③ Inhaber: Chemische Werke Hüls Aktiengesellschaft, Marl 1 (DE)</p> <p>⑦② Erfinder: Dr. Josef Kalka, Herten (DE)</p> <p>⑦④ Vertreter: Brühwiler & Co., Zürich</p>
---	---

⑤④ Verfahren zur Herstellung von zur Plastisolbereitung geeigneten Pulvern auf der Grundlage von Polyvinylchlorid.

⑤⑦ Aus einer Dispersion, die durch Emulsionspolymerisation oder Mikrosuspensionspolymerisation von Vinylchlorid erhältlich ist, und einem Zusatzstoff wird ein Pulver zur Plastisolbereitung hergestellt. Die Suspension und der Zusatzstoff werden in einer gemeinsamen Sprühtrocknungseinrichtung je für sich verdüst.

Bei den Zusatzstoffen handelt es sich um mit der Dispersion nicht mischbare bzw. diese koagulierende Stoffe in flüssiger Form.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von zur Plastisolbereitung geeigneten Pulvern auf der Grundlage von Vinylchlorid-Homo- und Copolymerisaten durch Emulsionspolymerisation oder durch Mikrosuspensionspolymerisation von Vinylchlorid und durch gleichzeitige Strühtrocknung der erhaltenen Dispersion und eines die Thermostabilität des Pulvers oder die rheologischen und/oder die Schaumeigenschaften des aus dem Pulver zu bildenden Plastisols verbessernden Zusatzstoffes in einer gemeinsamen Strühtrocknungseinrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerdispersion und den mit der Dispersion nicht mischbaren bzw. diese koagulierenden Zusatzstoff in flüssiger Form in der gemeinsamen Strühtrocknungseinrichtung je für sich verdüst.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Strühtrocknung mit einer Zweistoffdüse erfolgt, deren Strühverhältnis 1,6 bis 10,0 kg Luft/kg Flüssigkeit beträgt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Anzahl der die Dispersion versprühenden Düsen zur Anzahl der den Zusatzstoff versprühenden Düsen 3:1 bis 100:1 beträgt.

Es ist bereits bekannt, dass sich Polyvinylchlorid mit Weichmachern zu pastösen, giessfähigen Massen, sogenannten Pasten oder Plastisolen, verarbeiten lässt. Zur Plastisolbereitung geeignetes Polyvinylchlorid enthält man in bekannter Weise durch Polymerisation in wässriger Emulsion in Gegenwart anorganischer Katalysatoren oder durch Polymerisation in wässriger Mikrosuspension mit Vorhomogenisierung in Gegenwart öllöslicher Katalysatoren.

Es ist weiterhin bekannt, dass sowohl die Thermostabilität des Polyvinylchlorids als auch die rheologischen Eigenschaften daraus hergestellter Plastisole und die Schaumeigenschaften von Schaumstoffen, welche mechanisch oder chemisch aus den Plastisolen erzeugt werden, durch bestimmte Zusätze verbessert werden können (DT-PS 1 119 513, DT-AS 2 245 958, DT-PS 2 126 950).

Man hat derartige Zusätze zunächst dem fertigen Plastisol zugegeben (vgl. US-PS 2 966 470, US-PS 2 861 963). Später ist man dazu übergegangen, diese vor dem Strühtrocknen der Polyvinylchlorid-Dispersion zuzusetzen, um nach dem Strühtrocknen ein Korn mit homogener Verteilung des Zusatzstoffes zu erhalten (vgl. DT-PS 2 126 950, Anspruch 5; DT-PS 1 119 513).

Für den Fall, dass die als Zusatz verwendete Verbindung mit der Polyvinylchlorid-Dispersion nicht mischbar ist, entstehen jedoch bei der Zugabe des Zusatzstoffes durch sofortige Phasentrennung inhomogene Gemenge und nach dem Strühtrocknen Pulver mit gleichfalls inhomogener Verteilung des Zusatzstoffes. Solche Pulver zeigen den Nachteil, dass die zur Eigenschaftsverbesserung zugefügten Stoffe durch ihre ungleichmässige Verteilung in einem Teil des Pulvers nicht zur Wirkung kommen (Vergleichsversuch 1 und 2). Koaguliert die zuzusetzende Verbindung die zu versprühende Dispersion auch nur in geringem Umfang, beobachtet man zudem häufig Verstopfungen in den Düsen (Vergleichsversuch 1), eine Erscheinung, die Prozessunterbrechungen und aufwendige Reinigungsarbeiten erforderlich macht.

Für den Fall, dass der Zusatzstoff nicht nur mit der Polyvinylchlorid-Dispersion nicht mischbar ist, sondern zudem noch eine koagulierende Wirkung auf die dispergierten Polyvinylchlorid-Partikel ausübt, lässt sich der betreffende Stoff

durch Zugabe zur Dispersion und anschliessendes Strühtrocknen nur noch unter erheblichem Zeitaufwand in das Pulver einarbeiten (Vergleichsversuch 2). Ständige Verstopfungen der Düsen erfordern einen erheblichen Zeitaufwand für Reinigungsarbeiten. Zudem können aufgrund häufiger Unterbrechungen die Temperaturen im Strühtrockner nicht exakt eingehalten werden, wodurch die Korn- und rheologischen Eigenschaften der Produkte verändert werden.

Diese Nachteile des Standes der Technik wurden überwunden durch ein Verfahren zur Herstellung von zur Plastisolbereitung geeigneten Pulvern auf der Grundlage von Vinylchlorid-Homo- und Copolymerisaten durch gleichzeitige Strühtrocknung einer durch Emulsionspolymerisation oder durch Mikrosuspensionspolymerisation von Vinylchlorid erhaltenen Dispersion und eines die Thermostabilität des Pulvers oder die rheologischen und/oder die Schaumeigenschaften des aus dem Pulver zu bildenden Plastisols verbessernden Zusatzstoffes in einer gemeinsamen Strühtrocknungseinrichtung, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Polymerdispersion und den mit der Dispersion nicht mischbaren bzw. diese koagulierenden Zusatzstoff in flüssiger Form in der gemeinsamen Strühtrocknungseinrichtung je für sich verdüst.

Vorteilhafterweise erfolgt die Strühtrocknung mit einer Zweistoffdüse, deren Strühverhältnis 1,6 bis 10,0 kg Luft/kg Flüssigkeit beträgt.

Im folgenden wird von Polyvinylchlorid gesprochen, worunter sowohl Homo- als auch Copolymerisate verstanden werden.

Zweckmässigerweise beträgt die Anzahl der die Dispersion versprühenden Düsen zur Anzahl der den Zusatzstoff versprühenden Düsen 3:1 bis 100:1. Die Strühtrocknung sollte in üblicher Weise durch Versprühen der Dispersion zu Pulvern erfolgen, deren Korngrössen für die Plastisolherstellung ausreichend klein sind. Im allgemeinen sollen weniger als 2 Gew.-% der Körner grössere Durchmesser als 40 μ aufweisen. Ein Verfahren zur Herstellung solcher Pulver ist in der DT-AS 2 146 753 beschrieben.

Dabei kann die Strühtrocknung in üblichen Strühtrocknungseinrichtungen vorgenommen werden, wie sie beispielsweise in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 1951, 1. Band, Seite 602 ff, beschrieben sind. Einige der im Turm angeordneten Düsen werden beim Verfahren der Erfindung nicht mit der Dispersion, sondern mit dem Zusatzstoff beschickt. Der Zusatzstoff wird in flüssiger Form, z.B. als Lösung oder Dispersion, zugeführt. Die Lösung wird den Düsen zugeführt, indem die Saugöffnung der Düsen fest mit der Zufuhrleitung der Lösung bzw. Dispersion des Zusatzstoffes verbunden bleibt. Eine Zweistoffdüse, mit der sowohl Dispersion als auch flüssige Zusatzstoffe verdüst werden können, ist in der DT-AS 2 146 753 beschrieben. Das Mengenverhältnis von Luft und Flüssigkeit wird sowohl durch den Druck der Luft als auch durch eine Drosselung an der Ansaugleitung der Düse oder einer anderen Dosiereinrichtung bestimmt. Es ist auch möglich, der Düse eine dosierte Flüssigkeitsmenge neben der Druckluft zuzuführen.

Die Düsen, welche den Zusatzstoff versprühen, sollten, vorteilhafterweise, um den Turmumfang herum gleichmässig verteilt sein. Die Anzahl der den Zusatzstoff versprühenden Düsen im Verhältnis zur Anzahl der die Dispersion versprühenden Düsen wird bestimmt durch das Mengenverhältnis von Zusatzstoff zu Dispersion. Je grösser das Mengenverhältnis Zusatzstoff zu Dispersion ist, um so grösser wird die Anzahl der den Zusatzstoff versprühenden Düsen im Verhältnis zur Anzahl der die Dispersion versprühenden Düsen.

Erfahrungsgemäss kann das Zahlenverhältnis von Dispersion und Zusatzstoff versprühenden Düsen im Turm 3:1 bis 100:1 betragen.

Als Zusatzstoffe kommen in Frage:

1) Zur Verbesserung der Themostabilität des Polyvinylchlorid-Pulvers: Erdalkalimetallsalze von anorganischen und organischen Säuren, wie $MgCl_2$, Mg-formiat, $CaCl_2$, Ca-formiat, $BaCl_2$, Ba-formiat, Zn-formiat.

2) Zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften des aus dem Polyvinylchlorid-Pulver hergestellten Plastisols: Carbonsäureester von ein- und mehrwertigen Alkoholen, höhere Alkohole und höhere Kohlenwasserstoffe.

3) Zur Verbesserung der Schaumeigenschaften von aus dem Pulvern zu bildenden Plastisolen: Erdalkalisalze von Emulgatoren, wie z.B. Ca-alkylbenzolsulfonat.

Die betreffenden Zusatzstoffe werden i.a. in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf Polyvinylchlorid, zugegeben.

Das Verfahren der Erfindung gestattet es, 0,1 bis ca. 15 Gew.-%, bezogen auf Polyvinylchlorid, an Zusatzstoffen in das Polyvinylchlorid-Pulver einzubringen. Da die Höchstmengen an einzubringenden Zusatzstoffen jedoch nur ca. 5,0 Gew.-% betragen, ist das Verfahren der Erfindung zum Einbringen aller gegebenenfalls notwendigen Mengen an Zusatzstoffen anwendbar.

Durch die erfindungsgemäße Arbeitsweise erreicht man eine weitaus bessere Homogenisierung von Polyvinylchlorid und Zusatzstoff, verglichen mit dem Stand der Technik, wonach der Zusatzstoff der Dispersion vor dem Versprühen zugegeben wird. Hinzu kommt der beachtliche Vorteil, dass gesonderte Tanks für die Anfertigung der Mischung aus Dispersion und Zusatzstoff erfindungsgemäss nicht benötigt werden. Dies bedeutet eine erhebliche Einsparung an Aufwand.

Für das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich alle durch kontinuierliche und diskontinuierliche Emulsionspolymerisation und durch Mikrosuspensionspolymerisation von Vinylchlorid erhaltenen Dispersion einsetzen.

Das Verfahren der Erfindung lässt sich anwenden zur Herstellung verpastbarer Kunststoffpulver aus Homo- und Copolymeren des Vinylchlorids. Als Comonomere lassen sich alle mischpolymerisierbaren Verbindungen, bevorzugt jedoch solche mit der Gruppe $-CH=C<$, wie Vinylidenchlorid, Vinylester von Carbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylformiat, Acrylester sowie ungesättigte Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure und Fumarsäure, einsetzen. Die Comonomeren können bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf Monomere, im Polymerisationsansatz vorliegen.

Als Katalysatoren kommen die bei der Emulsionspolymerisation und Mikrosuspensionspolymerisation von Vinylchlorid üblicherweise angewandten wasser- und öllöslichen Verbindungen in Frage, wie wasserlösliche Persulfate, z.B. Natrium- oder Kaliumpersulfat, gegebenenfalls kombiniert mit einer reduzierenden Komponente, wie wasserlösliches Bisulfit, Hydrosulfit, Hydrazin, Thiosulfat, Formaldehyd, Sulfoxylate, Wasserstoffperoxid kombiniert mit reduzierenden Komponenten, wie Bisulfit, Hydrazin, Hydroxylamin oder Ascorbinsäure, ferner wasserlösliches Persulfat kombiniert mit Wasserstoffperoxid und einer aktivierenden Komponente, wie Kupfersalze, welche im alkalischen Medium mit Komplexbildnern, wie Pyrophosphaten, einzusetzen sind.

Als öllösliche Katalysatoren eignen sich vor allem Diacylperoxide, wie Dilauroylperoxid, Dibenzylperoxid, und die Peroxidcarbonate, wie z.B. Diisopropylperoxidicarbonat, Di-2-ethyl-hexylperoxidicarbonat, Di-n-butylperoxidicar-

bonat sowie Kombinationen von Diacylperoxiden und Peroxidcarbonaten.

Als Emulgatoren für die Polymerisation können die üblicherweise eingesetzten Verbindungen, wie Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylethersulfate oder auch fettsaure Salze sowie Kombinationen der verschiedenen Emulgatoren verwendet werden.

Der näheren Erläuterung des erfindungsgemässen Verfahrens dienen die folgenden Beispiele.

Vergleichsversuch 1

100 t Polyvinylchlorid-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 43%, einem Emulgatorgehalt von 1,0% Alkylarylsulfonat, bezogen auf Polyvinylchlorid, einer Oberflächenspannung von 31 dyn/cm und einem K-Wert von 70 werden mit 7,3 t einer 20%igen Lösung eines Kalziumsalses einer C_{12} -Alkylbenzolsulfonsäure, gelöst in H_2O , versetzt (entsprechend 3,0%, bezogen auf Polyvinylchlorid).

Das Gemisch wird $\frac{1}{2}$ Stunde in einem Tank gerührt und dann 24 Stunden stehen gelassen. Nach 24 Stunden werden im oberen Teil des Tankes nur 10% Feststoff und im unteren Teil des Tankes über 60% Feststoff gefunden. Die im unteren Teil des Tankes befindliche Dispersion ist koaguliert und kann nicht für die Verdüsung verwendet werden. Der übrige Teil der Dispersion ergibt nach dem Verdüsen ein Pulver, welches das Kalziumsals der Alkylbenzolsulfonsäure in sehr inhomogener Verteilung enthält. So enthalten die ersten 5 bis 6 t des Pulvers 2,4% des Ca-Salzes. Ab ca. 7 t Pulver-Produktion werden Ca-Salz-Konzentrationen von 3,5 bis 4,5% gefunden. Wird der Tank dagegen weitergerührt und wird während des Rührens sprühgetrocknet, treten in den Düsen ständig Verstopfungen auf, die zu Schwankungen der Verdüsungstemperatur führen. Darüberhinaus wird ebenfalls eine sehr ungleiche Verteilung des Kalziumsalses der Alkylbenzolsulfonsäure im Polyvinylchlorid-Pulver gefunden. Schaumpasten, die aus dem Produkt hergestellt werden, besitzen stark schwankende Schaumdichten.

Vergleichsversuch 2

Eine Polyvinylchlorid-Dispersion, welche 48% Feststoff, 2,0% Na-alkylsulfonat, auf Polyvinylchlorid bezogen, eine Oberflächenspannung von 32 dyn/cm, einen K-Wert von 70 und einen Sodagehalt von 0,3% besitzt, soll vor dem Sprühtrocknen mit $MgCl_2$ zur Verbesserung der Themostabilität versetzt werden. Dazu werden 100 t der Dispersion mit 2 t 5%iger $MgCl_2$ -Lösung 1 Stunde lang in einem 160 m^3 -Tank verrührt. Bei dem Einrühren des $MgCl_2$ kommt es zu einer teilweisen Koagulation der Dispersion und zu einem Ausflocken von Mg-hydroxid.

Erfolgt die Sprühtrocknung (s. Beispiel 1) unter Rühren des Tankes, verstopfen ständig die Sprühdüsen, so dass für die gleiche Dispersionsmenge die 2- bis 3fache Verdüsungzeit trotz ständigen Reinigens der Düsen benötigt wird und die Temperatur in dem Sprühtrockner nicht exakt eingehalten werden kann.

Wird dagegen der Tankinhalt vor dem Sprühtrocknen 12 Stunden lang in Ruhe gehalten, tritt eine Trennung von Koagulat und intakter Dispersion ein. Die überstehende, aber nur noch ca. 43%ige Dispersion lässt sich sprühtrocknen, das Polyvinylchlorid enthält jedoch nicht das $MgCl_2$. Am Boden des Tankes werden ca. 10 t Koagulat gefunden. Diese Methode des Einarbeitens von $MgCl_2$ in die Dispersion ist deshalb nicht anwendbar.

Beispiel 1

In einem Sprühturm üblicher Bauart von 200 m^3 Inhalt werden 30 Zweistoffdüsen, wie sie in der DT-AS 2 146 753 beschrieben sind, eingesetzt. Durch diesen Turm werden

stündlich 22 000 Nm³ Luft mit einer Kopftemperatur von ca. 170°C eingeleitet. Die Zweistoffdüsen werden mit Druckluft von 4,0 atü betrieben. Sie saugen die Dispersion des Vergleichsversuchs 1 an und sprühen sie in den Trockenturm hinein. Dadurch fällt die Fusstemperatur des Sprühtrockenturmes auf 65°C. Die 30 Zweistoffdüsen setzen 1 t Polyvinylchlorid pro Stunde durch.

Gleichzeitig versprühen 4 weitere mit Druckluft von 3,0 atü betriebene Zweistoffdüsen, welche gleichmässig um den Turmumfang herum zwischen den anderen Zweistoffdüsen verteilt sind, 300 kg der 20%igen Lösung des Kalziumsalses. Die Lösung wird den Düsen zudosiert, indem die Saugöffnung der Düsen fest mit der Zufuhrleitung der 20%igen Lösung verbunden bleibt.

Es wird ein Pulver erhalten, das weniger als 2 Gew.-% Teilchen mit einem Durchmesser über 40 µ enthält. Eine Extraktion von 10 Pulverproben, die am Anfang, in der Mitte und am Ende des Sprühvorganges gezogen wurden, ergab einen Extrakt von 4,00% ± 0,03%. Dieser Wert bestätigt eine homogene Verteilung des Kalziumsalses im Polyvinylchlorid. Die aus den PVC-Proben hergestellten Schaumpasten besitzen eine sehr einheitliche Schaumdichte, während die gemäss DT-PS 2 126 950 hergestellten Schaumpasten zu uneinheitlichen Produkten führen.

Beispiel 2

Es wird wie im Beispiel 1 sprühgetrocknet, jedoch die im Vergleichsversuch 2 beschriebene Dispersion verwendet. Die Sprühtrocknung wird durch entsprechende Wahl der Kopf-temperatur so betrieben, dass 1 t Polyvinylchlorid pro Stunde durchgesetzt wird.

Gleichzeitig werden durch 2 weitere mit Druckluft von 3,0 atü betriebene Zweistoffdüsen 40 kg einer 5%igen MgCl₂-Lösung in den Trockenraum gesprüht. Die Menge an MgCl₂-Lösung wird den Saugöffnungen der Zweistoffdüsen zudosiert.

Es wird ein Pulver erhalten, das weniger als 2 Gew.-% Körner mit einem Durchmesser über 40 µ enthält. Eine Be-

stimmung des Extraktionsrückstandes von 10 Pulverproben, die am Anfang, in der Mitte und am Ende der Sprühtrocknung gezogen wurden, ergab einen Extraktionswert von 2,15 ± 0,03%. Dieser Wert bestätigt eine homogene Verteilung des MgCl₂ im Polyvinylchlorid. Die Thermostabilität des PVC wird durch den Gehalt von 0,2% MgCl₂ beträchtlich verbessert, ebenso die Viskosität.

Beispiel 3

Eine Polyvinylchlorid-Dispersion, welche 48% Feststoff enthält und 2,0% Alkylsulfonat, bezogen auf Polyvinylchlorid, einen K-Wert von 70 hat und eine Oberflächenspannung von 32 dyn/cm besitzt, soll mit 2% Tetrapropylbenzol vermischt und anschliessend zu einem Pulver für die Plastisolherstellung versprüht werden. Ein homogenes Einmischen des Tetrapropylbenzols in die Polyvinylchlorid-Dispersion ist nicht möglich, auch wenn erst unmittelbar vor der Verdüsungseinrichtung gemischt wird, weil es sehr schnell zu einer Phasentrennung kommt.

Deshalb wird die Dispersion wie im Beispiel 2 verdüst. Die Verdüsungleistung beträgt wiederum 1 t Polyvinylchlorid pro Stunde. Durch 2 weitere Düsen werden 20 kg pro Stunde an Tetrapropylbenzol zugefügt.

Es wird wieder ein Pulver erhalten, welches weniger als 2% Kornanteile über 40 µ enthält. Eine Extraktion des Pulvers, welches zu verschiedenen Zeiten der Sprühtrocknung entnommen wurde, ergibt, dass 3,8 Gew.-% Extrakt erhalten werden und damit das Tetrapropylbenzol gleichmässig eingearbeitet sein muss.

Das Verfahren der Erfindung ermöglicht die Einarbeitung von Stoffen, welche auf die Dispersion koagulierend wirken (vgl. Beispiel 1 + 2 mit Vergleichsbeispiel) oder welche in extremer Weise mit der Polyvinylchlorid-Dispersion nicht mischbar sind, so dass deren Einarbeitung gemäss Stand der Technik nicht möglich war (vgl. Beispiel 3). Hinzu kommt der geringere Aufwand bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens durch Wegfall des Misch-Tanks.