



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **240 550 A1**4(51) C 08 F 14/06  
C 08 F 2/20

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21)	WP C 08 F / 280 098 0	(22)	29.08.85	(44)	05.11.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

---

(71) VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD  
 (72) Chowanitz, Hans-Peter, Dipl.-Chem.; Höhne, Klaus, Dipl.-Chem.; Weißenborn, Klaus-Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Lüth, Günter; Fischmann, Jochen, Dr. Dipl.-Ing.; Hochhaus, Rolf, Dr. Dipl.-Chem.; Richter, Hans-Joachim, Dipl.-Chem.; Sczekalla, Beate, Dr. Dipl.-Chem.; Weickert, Günter, Dr. Dipl.-Ing.; Klusch, Wolfgang, Dipl.-Ing., DD

---

(54) Verfahren zur Polymerisation von Vinylchlorid

---

(57) Leichtfließende Vinylchloridpolymere mit Fikentscher K-Werten zwischen 50 und 58 und einer ausreichenden Thermostabilität werden durch Polymerisation von VC oder überwiegend VC enthaltenden Monomermischungen unter Verwendung bekannter Polymerisationshilfsstoffe, wie Suspensionsstabilisatoren, insbesondere Celluloseether und/oder teilverseiften Polyvinylacetate, Emulgatoren wie Fettsäureester, monomerlöslicher Initiatoren wie peroxidische und/oder Diazoverbindungen sowie als Kettenregler 2-Ethylhexanal oder 2-Ethylhexanal/2-Ethylhexanol-Gemische mit einer Gesamtaldehydkonzentration zwischen 0,05 und 0,5% bezogen auf die Monomermasse, bei Polymerisationstemperaturen im Bereich von 340 bis 350 K hergestellt. Die fast ohne Ratardierung verlaufende Polymerisation führt zu PVC mit entsprechenden 4 bis 8 K-Wert-Einheiten abgesenkten Molekulargewichten  $M_n$  und somit erhöhter Fließfähigkeit gemäß Schmelzindices MFI (463 K, 212 N) 5 g/10 mm, die zu transparenten Kalenderfolien geringer Stärke und/oder dünnwandigen Spritzgießerzeugnissen verarbeitet werden.



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

## PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **240 550 A1**4(51) C 08 F 14/06  
C 08 F 2/20

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 F / 280 098 0	(22)	29.08.85	(44)	05.11.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD
(72)	Chowanitz, Hans-Peter, Dipl.-Chem.; Höhne, Klaus, Dipl.-Chem.; Weißenborn, Klaus-Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Lüth, Günter; Fischmann, Jochen, Dr. Dipl.-Ing.; Hochhaus, Rolf, Dr. Dipl.-Chem.; Richter, Hans-Joachim, Dipl.-Chem.; Sczekalla, Beate, Dr. Dipl.-Chem.; Weickert, Günter, Dr. Dipl.-Ing.; Klusch, Wolfgang, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Polymerisation von Vinylchlorid

(57) Leichtfließende Vinylchloridpolymere mit Fikentscher K-Werten zwischen 50 und 58 und einer ausreichenden Thermostabilität werden durch Polymerisation von VC oder überwiegend VC enthaltenden Monomermischungen unter Verwendung bekannter Polymerisationshilfsstoffe, wie Suspensionsstabilisatoren, insbesondere Celluloseether und/oder teilverseiften Polyvinylacetate, Emulgatoren wie Fettsäureester, monomerlöslicher Initiatoren wie peroxidische und/oder Diazoverbindungen sowie als Kettenregler 2-Ethylhexanal oder 2-Ethylhexanal/2-Ethylhexanol-Gemische mit einer Gesamtaldehydkonzentration zwischen 0,05 und 0,5% bezogen auf die Monomermasse, bei Polymerisationstemperaturen im Bereich von 340 bis 350 K hergestellt. Die fast ohne Retardierung verlaufende Polymerisation führt zu PVC mit entsprechenden 4 bis 8 K-Wert-Einheiten abgesenkten Molekulargewichten  $M_n$  und somit erhöhter Fließfähigkeit gemäß Schmelzindices MFI (463 K, 212 N) 5 g/10 mm, die zu transparenten Kalanderfolien geringer Stärke und/oder dünnwandigen Spritzgießerzeugnissen verarbeitet werden.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Zur PS Nr. 240.550  
ist eine Zeitschrift erschienen

(Korrigiert gemäß § 23 Abs. 2 Anordn.ü.d. Verfahren v.d. Patentamt)

**Erfindungsanspruch:**

Verfahren zur Herstellung von leichtfließenden Vinylchloridpolymeren mit mittleren Molekulargewichten  $M_n$  zwischen 22500 und 32500 entsprechend Fikentscher K-Werten zwischen 50 und 58 durch Polymerisation von Vinylchlorid oder überwiegend Vinylchlorid enthaltenden Monomermischungen unter Verwendung bekannter Polymerisationshilfsstoffe, wie Celluloseether und/oder teilverseifter Polyvinylacetate als Suspensionsstabilisatoren, Fettsäureester als Emulgatoren, monomerlöslicher peroxidischer und/oder Diazoverbindungen als Initiatoren sowie einem Alkylaldehyd als Kettenregler, im Temperaturbereich zwischen 340 und 350 K, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Aldehyd 2-Ethylhexanal (EHA), gegebenenfalls als Mischung mit 2-Ethylhexanol (EHO) in einer Zusammensetzung von 99–50% EHA und 1–50% EHO, in einer Konzentration zwischen 0,05 und 0,5 Ma.-% EHA, bezogen auf die Monomermasse, eingesetzt wird.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von leichtfließenden Vinylchloridpolymeren mit mittleren Molekulargewichten  $M_n$  zwischen 22500 und 32500 entsprechend Fikentscher K-Werten zwischen 50 und 58 durch Polymerisation von Vinylchlorid (VC) oder überwiegend VC enthaltenden Monomermischungen unter Verwendung bekannter Polymerisationshilfsstoffe, wie Celluloseether und/oder teilverseifter Polyvinylacetate als Suspensionsstabilisatoren, Fettsäureester als Emulgatoren, monomerlöslicher peroxidischer und/oder Diazoverbindungen als Initiatoren sowie einem Alkylaldehyd als Kettenregler, im Temperaturbereich zwischen 340 und 350 K.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Zur Herstellung von transparenten Kalandrierfolien mit geringer Stärke und dünnwandigen Spritzgießerzeugnissen werden VC-Polymere mit Molekulargewichten  $M_n$  unterhalb 35000, insbesondere solche mit Fikentscher K-Werten zwischen 50 und 60, die zumeist durch Suspensionspolymerisationsverfahren erzeugt werden, benötigt. Dabei werden in vielen Fällen als monomerlösliche Initiatoren Diacylperoxide und/oder Peroxidcarbonate, sowie ferner Diazoverbindungen (DE 2225236, 2139680, 2644202), als Suspensionsstabilisatoren Celluloseether und/oder teilverseifte Polyvinylacetate, die oft auch mit speziellen Fettsäureester-Emulgatoren kombiniert werden (DE 170328, 1946348, 2209592, 2234038, 2653087), und auch verschiedene kettenübertragende Substanzen, mit denen die mittlere Polymermolmasse gezielt „heruntergeregelt“ (Bezeichnung als Kettenregler) wird (Schulz, G. V., u. a., Z. physik. Chem. **B43** [1939], 182), verwendet. Die Palette der Kettenregler umfaßt eine Vielzahl von Substanzklassen, von denen vor allem Thioverbindungen (DE 2.640.887, US 4052548), halogenierte Kohlenwasserstoffe (Stanaback, R. J., SPE 35. ANTEC Conference, Montreal, April 1977) sowie Ketone und Aldehyde (Thümmel, W., u. a., Plaste u. Kautschuk **30** [1983] 12, 661) praktische Bedeutung gewonnen haben. Während aber die Mercaptane, Halogenkohlenwasserstoffe und -olefine auf Grund ihrer zumeist karzinogenen und starken retardierenden Wirkung bzw. sehr ungleichmäßigen Reglerwirkung, welche zu unverträglich breiten Molgewichtsverteilungen in den erhaltenen VC-Polymeren sowie deren unbefriedigenden Thermostabilität führt, in ihrer Verwendbarkeit sehr eingeschränkt sind, werden besonders mit Aldehyden hinsichtlich Molekulargewichtsregelung befriedigende Ergebnisse erzielt. Bekannt ist der Einsatz von Aldehyden mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen in einer Konzentration kleiner  $\frac{1}{3}$  der Sättigungskonzentration in Wasser, wie besonders n-Butanol (DD 125409), auch in Kombination mit zyklischen 1,3-Diethern (DD 131176), des weiteren Isobutanol (US 2729627). Im Unterschied zu den  $C_4$ -Aldehyden, die wegen ihres unangenehmen Geruchs und dadurch bedingten sehr niedrigen MAK-Werten für den Einsatz, vor allem bei Verwendung höherer Reglerkonzentrationen für Produkte mit K-Werten  $\leq 55$  nicht uneingeschränkt verwendet werden können, aufwendige technische und technologische Maßnahmen erfordern, wird dieser Nachteil durch Verwendung von  $C_6$ - bis  $C_{18}$ -Aldehyden (von 2-Ethylbutanol bis zu Octadecanal) ausgeschaltet (DE 2840334). Die erreichten Polymerisationsgeschwindigkeiten sowie Raum-Zeit-Ausbeuten sind im Vergleich zur aldehydfreien Polymerisation erheblich niedriger, da die im allgemeinen zwischen 0,5 und 1,0%, bezogen auf die Monomermasse, eingesetzten Aldehydmengen eine relativ stark retardierende Wirkung besitzen. Andererseits ist die Reglerwirkung (Molgewichtsabsenkung bzw. K-Wert-Erniedrigung) — gleiche Gewichts- besser Molgewichtskonzentrationen vorausgesetzt — der höheren  $C_6$ -/ $C_{18}$ -Aldehyde gegenüber den niederen  $C_2$ -/ $C_5$ -Aldehyden sowie Trichlorethylen, letzteres als Art Standardregler, nicht bzw. nur geringfügig verbessert. Einer möglichen technischen Nutzung steht die geringe Wirtschaftlichkeit des gemäß DE 2840334 bekannten Verfahrens auf Grund der im Vergleich zur reglerfreien Polymerisation und ansonsten gleichen Polymerisationsrezeptur sowie unter analogen Reaktionsbedingungen (gleiche Technologie, gleiche Druck-Temperatur-Regime) beträchtlichen Verlängerung der Polymerisationszeiten — im allgemeinen auf das Drei- bis Vierfache — entgegen.

**Ziel der Erfindung**

Das Ziel der Erfindung besteht darin, leichtfließende VC-Polymere mit Fikentscher K-Werten zwischen 50 und 58 sowie physiologischer Unbedenklichkeit und befriedigender Thermostabilität mittels bekannter, ohne Beeinträchtigung der

Reaktionsgeschwindigkeit ablaufenden Suspensionspolymerisation herzustellen, die besonders für die Verarbeitung zu transparenten Kalenderfolien geringer Stärke und/oder dünnwandigen Spritzgießerzeugnissen geeignet sind.

**Darlegung des Wesens der Erfindung**

— Die technische Aufgabe

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von leichtfließenden VC-Polymeren mit mittleren Molekulargewichten  $M_n$  zwischen 22 500 und 32 500, d. h. Fikentscher K-Werten zwischen 50 und 58, durch Polymerisation von VC oder überwiegend VC enthaltenden Monomermischungen unter Verwendung bekannter Polymerisationshilfsstoffe, wie Celluloseether und/oder teilverseiften Polyvinylacetate als Suspensionsstabilisatoren, Fettsäureester als Emulgatoren, monomerlöslicher peroxidischer und/oder Diazoverbindungen als Initiatoren sowie einem Alkylaldehyd als Kettenregler, im Temperaturbereich zwischen 340 und 350 K zu entwickeln.

— Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, indem als Aldehyd 2-Ethylhexanal (EHA), gegebenenfalls als Mischung mit 2-Ethylhexanol (EHO) in einer Zusammensetzung von 99–50% EHA und 1–50% EHO in einer Konzentration zwischen 0,05 und 0,5 Ma.-% EHA, bezogen auf die Monomermasse, eingesetzt wird.

EHA/EHO-Mischungen sind vorteilhaft, — einmal auf Grund der kettenübertragenden Eigenwirkung von EHO hinsichtlich  $M_n$ -Absenkung und zum anderen wegen der günstigen Monomer-Lösungsbeeinflussung durch EHO sowie seines Einflusses hinsichtlich Thermostabilitätserhöhung des PVC.

Innerhalb des Polymerisationstemperaturbereiches von 340 bis 350 K werden bei Verwendung von EHA-Konzentrationen unterhalb 0,5% bezogen auf die Monomermasse, unter Sicherung von Reaktionsgeschwindigkeiten bzw. Raum-Zeit-Ausbeuten, wie sie mittels reglerfreier Polymerisation unter üblichen Suspensionspolymerisationsbedingungen erreicht werden, VC-Polymerisate mit einem entsprechend 4–8 K-Wert-Einheiten niedrigeren mittleren Molekulargewicht und somit einer hohen Fließfähigkeit (Schmelzindices MFI, 463/212 N,  $\geq 5$  g/10 mm) sowie ausreichender Thermostabilität (Stabilimeterverfahren oder andere Bestimmungsmethode nach TGL 28475/02) erhalten.

**Ausführungsbeispiel**

In einem mit einem Impellerrührer ausgerüsteten VC-Suspensionspolymerisationsautoklaven wird ein Polymerisationsansatz, bestehend aus

10 000 Masseteilen (MT) Wasser,

- 2,0 MT Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) mit einem Trübungspunkt von 341 K (0,2%ige Lösung mit einer Viskosität von 1,784 mPa · s bei 293 K) — HPMC 1,
- 2,0 MT HPMC mit einem Trübungspunkt von 337 K (1,322 mPa · s) — HPMC 2,
- 4,0 MT teilverseiftes Polyvinylacetat mit 28 Ma.-% Restacetatanteil (Viskosität der 4%igen Lösung bei 293 K von 4 mPa · s) — PVA 1,
- 3,0 MT Sorbitanmonolaurat (SML),
- 4,0 MT Natriumhydrogencarbonat (NaHCO<sub>3</sub>) und
- 20,0 MT 2-Ethylhexanal (EHA),

vorgelegt. Nachdem der Reaktor mittels Stickstoff sauerstofffrei gespült worden ist, werden die Initiatormischung

— 1,0 MT Diisopropylperoxidicarbonat (DIPP) und 2,5 MT Dilauroylperoxid (DLPO) —

sowie insgesamt

7 000 MT VC

hinzugegeben und auf eine Reaktionstemperatur ( $T_{pm}$ ) von 343 K aufgeheizt. Unter Konstanthaltung von  $T_{pm}$  wird die Polymerisation unter Rühren über einen Zeitraum von 4,5 Stunden bis zu einem VC-Endumsatz von 87% geführt. Nach Entspannung des Reaktors wird das PVC aus der Suspension mittels bekannter Aufarbeitungstechnologie, einschließlich VC-Restmonomerabtrennung und -Rückgewinnung, mit nachfolgenden Kennwerten (Ausprüfung PVC-Pulver gemäß TGL 28475/02 erhalten:

Fikentscher K-Wert (TGL 37166)	52,7
Schüttdichte (TGL 14074)	0,56 g/cm <sup>3</sup>
Weichmacheraufnahmegeschwindigkeit (Fettfleckmethode, TGL 28475/Gr. 145321)	10 min
Rieselfähigkeit (TGL 160-221, 14 mm-Düse) 18 g/s	
Korngröße (Naßsiegung, TGL 20645)	< 63 µm 3,5% > 250 µm 0,2%
Stippengehalt (TGL 28475/02)	Klasse I (< 5 Fischaugen auf 100 cm <sup>2</sup> eines Walzfelles, welches nach 5 min. bei 383 K hergestellt worden ist)
Schmelzindex MFI (TGL 25244; 463 K und 49 N Auflage)	5,5 g/10 min.
Thermostabilität TS (Stabilimeterverfahren: 10 min. Walzen bei 453 K, übliche Stabilisierung mittels 2% Zinnverbindung)	42 min.

Unter Variation der Polymerisationsbedingungen ( $T_{Pm}$ , Polymerisationsdauer) und insbesondere der Rezeptur (Dispergatorsystem HPMC/PVA/Emulgator, Initiatorsystem, EHA-Konzentration, EHA/EHO-Verhältnis sowie möglicher Vinylacetatanteil als Comonomeres) sind die in Tabelle 1 aufgeführten Beispiele, die die Anwendungsbereiche des Verfahrens dokumentieren, durchgeführt worden.

In den Beispielen Nr. 4 bis 7 sind als Dispergatorsystem

2 MT HPMC 1, 1,5 MT HPMC 3 (Trübungspunkt — 335K;

Viskosität der 0,2%igen Lösung bei 293K — 1,56 mPa · s),

3 MT PVA 2 (26 Ma.-% Restacetatgehalt;

Viskosität einer 4%igen Lösung bei 293K — 6,5 mPa · s) und

7 MT PVA 3 (34,5 Ma.-% Restacetatgehalt;

Dichte einer 25%igen Lösung bei 293K — 0,91 g/cm<sup>3</sup>),

in Nr. 4, 5, 8 und 10 als Initiator Kombination

1,0 MT Dicetylperoxidicarbonat (DCP) und 2,0 MT DLPO sowie in Nr. 9 und 10

10 Ma.-% Vinylacetat (VAC), bezogen auf die Gesamtmonomermasse (VC plus VAC), eingesetzt worden.

Als Vergleichsversuche werden die unter Nr. 1 in Tab. 1 angewandten Polymerisationsbedingungen mit nachfolgenden Unterschieden gewählt:

1 A — kein EHA-Zusatz (auch kein anderer Kettenregler verwendet),

1 B — 11,2 MT Butyraldehyd (BAI) hinzugesetzt anstelle 20,0 MT EHA (entspricht etwa gleichen Molmengen von ca. 0,025 mol Aldehyd pro 1 VC),

1 C — 20 MT 2-Ethylhexanol (EHO) ohne EHA-Zusatz (etwa gleiche Molmenge wie 20 MT EHA),

1 D — 21 MT Trichlorethylen (ca. 0,025 mol TCE pro 1 VC).

Tabelle 1

Nr.	Polymerisationsbedingungen				PVC-Kennwerte <sup>2)</sup>			
	EHA (Ma.-%)	EHO (Ma.-%)	$T_{Pm}$ (K)	Pm-Zeit <sup>1)</sup> (h)	K-Wert MFI	49 N 463 K (8/10 min.)	212 N	TS (min.)
1	0,3	—	343	4,5	52,7	5,5		42
1 A	—	—		4,2	58,3		4,2	56
1 B	0,16 BAI	—		4,5	56,8		8,3	46
1 C	—	0,3		4,2	57,4		5,6	56
10	0,3 TCE	—		6,2	55,4	2,1		38
2	0,2	—	345	4,2	53,9	4,2		43
3	0,48	—	342	5,0	51,5	7,2		33
4	0,15	—	343	4,2	54,7	3,5		46
5	0,3	—	345	4,2	52,3	6,3		39
6	0,3	0,05	343	4,5	53,2	5,1		44
7	0,2	0,1	345	4,2	54,4	3,9		48
8	0,48	0,1	341	4,8	51,3	8,3		39
9	0,15	—	342	4,5	55,8	6,5		55
10	0,3	—	344	4,5	52,9	10,8		46

1) Erreichung eines VC-Mindestumsatzes von 85%