



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **237 664 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 / 276 651 8

(22) 24.05.85

(44) 23.07.86

(71) VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, P 65/85, DD

(72) Chowanitz, Hans-Peter, Dipl.-Chem.; Höhne, Klaus, Dipl.-Chem.; Weißenborn, Klaus-Dieter, Dr. Dipl.-Chem.;  
Fischmann, Jochen, Dr. Dipl.-Ing.; Klodt, Rolf-Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Madla, Rüdiger; Weickert, Günter, Dr.  
Dipl.-Ing.; Henschel, Gerd, Dr. Dipl.-Ing., Noll, Günter, Dr. Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid oder Mischungen von Vinylchlorid mit anderen Monomeren in diskontinuierlich betriebenen Reaktoren. Die Aufheizung des Reaktionsmediums auf die einzustellende Polymerisationstemperatur erfolgt autotherm durch die beim Polymerisationsprozeß freigesetzte Reaktionswärme, indem der Reaktionsmischung zum Zeitpunkt  $t_i$ , der zu Beginn, während oder nach Abschluß der Reaktorbefüllung liegen kann, eine ausreichend schnell zerfallende Initiator Komponente zugesetzt wird, die nach Art, Zusammensetzung und Menge so beschaffen ist, daß

$$T_1 - T_0 \geq 10^\circ\text{C ist,}$$

wobei die Temperatur  $T_0$  die Temperatur der Reaktionsmasse zum Zeitpunkt  $t_i$  ist und die Temperatur  $T_1$ , die sich nach einer autothermen Reaktionszeit  $\Delta t$  von  $\Delta t = t - t_i$  mit  $\Delta t \leq 1 \text{ h}$  einstellt, zwischen der Temperatur  $T_0$  und der angestrebten isothermen Solltemperatur liegt.

**Erfindungsanspruch:**

1. Verfahren zur Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid oder Mischungen von Vinylchlorid mit anderen Monomeren in diskontinuierlich betriebenen Reaktoren, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Aufheizung des Reaktionsmediums auf die einzustellende Polymerisationstemperatur autotherm durch die beim Polymerisationsprozeß freigesetzte Reaktionswärme erfolgt, indem der Reaktionsmischung zum Zeitpunkt  $t_1$ , der zu Beginn, während oder nach Abschluß der Reaktorbefüllung liegen kann, eine ausreichend schnell zerfallende Initiator Komponente zugesetzt wird, die nach Art, Zusammensetzung und Menge so beschaffen ist, daß

$$T_1 - T_0 \geq 10^\circ\text{C ist,}$$

wobei die Temperatur  $T_0$  die Temperatur der Reaktionsmasse zum Zeitpunkt  $t_1$  ist und die Temperatur  $T_1$ , die sich nach einer autothermen Reaktionszeit  $\Delta t$  von  $\Delta t = t - t_1$  mit  $\Delta t \leq 1$  h einstellt, zwischen der Temperatur  $T_0$  und der angestrebten isothermen Solltemperatur liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Initiator Komponenten, die die autotherme Aufheizung des Reaktionsgemisches auf die Solltemperatur bewirken, Initiatoren mit bei  $T_0$  ausreichend niedrigen Halbwertszeiten verwendet werden, vorzugsweise Perester wie  $\alpha$ -Cumylperneodecanoat, 2,4,4'-Trimethylpentyl-2-peroxyphenoxiacetat und Tert.-Butylperneodecanoat oder Peroxidcarbonate wie Bis(2-äthylhexyl)-peroxidcarbonat, Dicylperoxidcarbonat oder Dimyristylperoxidcarbonat.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid oder Mischungen von Vinylchlorid mit anderen Monomeren in diskontinuierlich betriebenen Reaktoren.

**Charakterisierung der bekannten technischen Lösungen**

Die Polymerisation von Vinylchlorid nach dem Suspensionsverfahren wird in der Regel auf diskontinuierliche Weise durchgeführt. Dabei wird der Polymerisationsreaktor mit Wasser als wässrigem Dispersionsmedium, einem Dispersionsmittel, einem Polymerisationsinitiator, verschiedenen Polymerisationszusätzen und dem Vinylchlorid beschickt. Die gerührte Dispersion wird dann auf die vorgegebene Temperatur erwärmt, wodurch die Polymerisationsreaktion ausgelöst wird. Die Polymerisationstemperatur wird in der Regel bis zum Abschluß der Polymerisation in diesem Reaktoransatz konstant gehalten.

Die Zeit vom Befüllen des diskontinuierlichen Polymerisationsreaktors bis zum Abschluß der Entleerung der Reaktionsprodukte aus dem Reaktor, einschließlich der Zeit zum Reinigen und Vorbereiten des Reaktors auf die nächste Chargierung wird üblicherweise als Zyklus- oder Chargenzeit bezeichnet. Die Füllung des Reaktors mit Prozeßwasser, Polymerisationshilfsstoffen und Monomeren, die Dispergierung beider Phasen und das Aufheizen auf Polymerisationstemperatur sind üblicherweise sequentiell abgearbeitete Prozeßschritte, die einen beträchtlichen Zeitaufwand erfordern.

Um die Zykluszeit eines diskontinuierlichen Polymerisationsansatzes insgesamt zu verkürzen, sind bisher verschiedene Wege beschritten worden.

Der Verkürzung der Reaktionszeit sind objektive Grenzen gesetzt, die insbesondere in der begrenzten Wärmeabfuhrkapazität der Polymerisationsreaktoren bestehen.

Besonders bei großen Polymerisationsreaktoren ist die für den Wärmeübergang zur Verfügung stehende Reaktorfläche relativ klein im Vergleich zum Reaktionsvolumen.

Diese relativ kleine Reaktorfläche dient bei praktisch allen technischen Verfahren der Suspensionspolymerisation von Vinylmonomeren aber außerdem auch zum Aufheizen des Polymerisationsansatzes. Dadurch wird auch eine begrenzte Aufheizgeschwindigkeit bedingt, so daß die Aufheizzeit einen beträchtlichen Teil der Zykluszeit ausmacht.

Aus diesem Grunde gibt es in Fachkreisen Überlegungen, die Zykluszeit durch Zusammenlegen von Chargier-, Aufheiz- und Dispergierprozeß zu verkürzen und damit die Produktivität der Polymerisationsanlagen zu erhöhen. Die einzelnen Varianten dieser veränderten Start-Technologie haben zwar die angestrebten Vorteile bezüglich Reaktorproduktivität, führen aber gegenüber dem herkömmlichen Prozeß doch zu teilweise erheblichen Beeinträchtigungen der Produktqualität.

Deshalb hat man bisher die vorgeschlagenen Varianten zur Verkürzung von Chargier-, Aufheiz- und Dispergierprozeß meist so gestalten müssen, daß ein Kompromiß zwischen Reaktorproduktivität und Produktqualität möglich wurde.

Andererseits wurde auch versucht, bestimmte Vorteile einer Heißstart-Technologie zur Verfahrensverbesserung auszunutzen und dabei ökonomische und qualitative Effekte zu erzielen.

So ist ein Verfahren bekannt — DT OS 2639343 —, bei dem der Polymerisationsinitiator bei einer erhöhten Temperatur, die zwischen der Temperatur des Beginns der Initiation und der Polymerisationstemperatur liegt, zugegeben wurde. Der im Vinylchlorid gelöste Initiator wird dabei über eine Patrone in die auf mindestens 30, höchstens 65°C erwärmte Reaktionsmasse gegeben. Durch diese Verfahrensweise wurde eine beträchtliche Verminderung der Wandbeläge und gleichzeitig eine Verbesserung der Kornporosität, allerdings bei Abnahme des Schüttgewichtes des PVC-Pulvers erreicht.

Ein Kapazitätsgewinn durch Verkürzung der Zykluszeit konnte bei der beschriebenen Verfahrensweise bzw. mit den dort angegebenen Polymerisationsinitiatoren nicht erreicht werden. Außerdem wird bei diesem Verfahren nach wie vor mit Mantelheizung gearbeitet.

Es ist ein weiteres Verfahren Polymerisation von Vinylchlorid bekannt — DT 2833248 —, bei dem der Initiator in Form einer wässrigen Dispersion mit Initiatorteilchengrößen von kleiner 50  $\mu\text{m}$  in der Wärme dosiert wird, wobei die Temperatur, bei der die Initiator dispersion zudosiert wird zwischen der Raumtemperatur und der Temperatur liegen soll bei der die Halbwertszeit des

bezug auf Korngrößenverteilung und Stippengehalt erreicht werden. Eine entscheidende Verkürzung der Zykluszeit wird aber auch bei dieser vorgeschlagenen Heißstartvariante nicht erreicht, da Chargier-, Dispergier- und Aufheizprozeß nach der herkömmlichen Technologie durchgeführt werden.

Ein anderes bekanntes Verfahren — DT OS 2920987 — ist dadurch gekennzeichnet, daß man in einem Rührbehälter als Vormischer VC-Monomeres oder eine Monomerenmischung mit Wasser, einem Emulgiermittel, einem im Monomeren löslichen Polymerisationsinitiator und mit weiteren Polymerisationshilfsmitteln für jeden Ansatz mischt, um eine vorläufige Dispersion zu bilden und diese der Polymerisation zuführt. Die im Vormischer erzeugten Monomertröpfchen werden mit einem Durchmesser von 5–40 µm angegeben, wobei der Anteil der Tröpfchen mit einem Teilchendurchmesser von größer 50 µm nicht höher als 10 Gewichtsprozent der gesamten flüssigen Tröpfchen ist. Die im Vormischer eingestellte Temperatur mit 5–40°C, vorzugsweise 20–35°C angegeben. Mit dieser Variante wird demzufolge die Einsparung der sonst zur Dispergierung im Polymerisationsreaktor erforderlichen Zeit möglich. Dies kann aber auch schon mittels herkömmlicher Technologie erreicht werden, wenn man den Dispergierprozeß in den Chargierzeitraum hinein verlegt. Das Aufheizen erfolgt bei dieser Variante noch nach Abschluß der Chargierung über den Mantel mit den bekannten Nachteilen in bezug auf Reaktorverkrostung und Produktqualität.

Weiterhin ist ein Verfahren zur Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid oder anderen VC-basierenden äthylenisch ungesättigten Monomermischung bekannt — JA 57133-105 —, bei dem die Temperatur des Monomers und des Wassers vor der Chargierung so eingestellt wird, daß die Temperatur der Mischung von Monomer und Wasser gleich der Polymerisationstemperatur  $\pm 10^\circ\text{C}$  ist.

Die Temperatur des Monomers ist auf 0–70°C und die des Wassers auf 20–100°C eingestellt. Erst nach der Chargierung wird die Mischung auf die vorgegebene Polymerisationstemperatur eingestellt und die Polymerisation begonnen. Nachteilig ist bei dieser Verfahrensweise die sehr große zulässige Abweichung der Mischtemperatur von der Solltemperatur der Polymerisation. Liegt die Mischtemperatur unter der Solltemperatur, so ist ein nachträgliches Aufheizen des Reaktionsgemisches auf die Solltemperatur über den Heiz-Kühl-Mantel mit den bekannten Nachteilen erforderlich. Bei höherer Mischtemperatur als angestrebt besteht ein enormes Sicherheitsrisiko wegen der Gefahr des „Durchgehens“ der Polymerisationsreaktion.

Es ist ein weiteres Verfahren bekannt — DE OS 3123015 —, bei dem der Polymerisationsinitiator im Monomeren gelöst wird und die so hergestellte homogene Mischung aus dem Monomeren und dem Initiator gleichzeitig mit vorerhitztem Wasser in den Polymerisationsreaktor eingegeben wird, wobei unmittelbar im Polymerisationsreaktor die heiße Polymerisationsmischung gebildet wird. Die Temperatur dieser Mischung soll zumindest im wesentlichen gleich der Solltemperatur der Polymerisationsreaktion sein und — im Gegensatz zum obigen Verfahren gemäß JA 57133-105 — maximal 2°C über bzw. 5°C unter der Solltemperatur liegen.

Dadurch kann die üblicherweise erforderliche Zeit zum Aufheizen der kalten Reaktorbeschickung auf die Solltemperatur praktisch eingespart werden. Der Energieaufwand zum Aufheizen der Polymerisationsmischung ist bei dieser Variante aber nicht geringer als bei der herkömmlichen Verfahrensweise.

Die Anwendbarkeit dieser Variante ist aber bei den heute meist angewandten Polymerisationsrezepturen, die Dispergatoren mit Trübungspunkten weit unterhalb der Polymerisationstemperatur enthalten, sehr zweifelhaft, da eine negative Beeinflussung des Dispergierprozesses durch Veränderung der Dispergatoreigenschaften bei bestimmten Temperaturen erfolgen kann und somit eine Beeinträchtigung der Homogenität des erhaltenen Polymerisats wahrscheinlich ist. Dadurch werden die gemäß Verfahren erwarteten Verbesserungen in der Produktqualität, insbesondere die Absenkung des Stippengehaltes wieder aufgehoben.

Außerdem ist das gegebenenfalls weiterhin erforderliche Einstellen der Polymerisationstemperatur durch Nachheizen über den Heiz-Kühl-Mantel nachteilig in bezug auf Verkrostungserscheinungen und Produktqualität.

In einem weiteren bekannten Verfahren — DD 211570 — wird die Polymerisation mit solchen Initiatoren durchgeführt, bei denen die 10 Stunden-Halbwertszeit bei einer Temperatur zwischen 30 und 50°C liegt, und ohne Wärmezuführung von außen gearbeitet. Die entstehende Polymerisationswärme soll dabei auch nach Erreichen der sonst üblichen Solltemperatur nicht abgeführt werden, ggf. nur im Druckabfallbereich, wodurch ein Temperaturanstieg im Reaktor bis auf 95°C auftreten soll. Bei dieser nichtisothermen Fahrweise dürften die entstehenden Polymerisate erhebliche Mängel durch thermische Schädigung aufweisen. Die Anwendbarkeit des Verfahrens für technische Reaktoren ist ohnehin fraglich, da in großen Reaktoren die Abstrahlung von Wärme im Vergleich zur entstehenden Polymerisationswärme wesentlich geringer ist, als z. B. in Laborautoklaven, so daß die Polymerisationstemperatur bei einer Verfahrensweise, wie nach DD 211570 vorgeschlagen, auf weit über 100°C steigen würde.

Mit den bekannt gewordenen Verfahren ist es damit noch nicht möglich, den Chargier-, Dispergier- und Aufheizprozeß so zu gestalten, daß ohne Beeinträchtigung der Produktqualität und ohne Nachteile in bezug auf Belagsbildung im Reaktor eine wesentliche Verkürzung der Zykluszeiten erreicht werden kann.

Die Variante der Zugabe des Polymerisationsinitiators zum vorher aufgeheizten Gemisch aus Monomeren und wäßriger Phase bringt zwar zumindest bei Anwendung von Initiator dispersion qualitative Vorteile, wie auch aus der Fachliteratur bekannt ist — Kunststoffe 70, 224–228 (1980) —, führt aber nicht zur Verkürzung der Zykluszeit und bringt auch keine Energieeinsparung im Vergleich zur herkömmlichen Technologie. Bei den anderen Verfahren wird zwar eine Verkürzung der Zykluszeit durch Verringerung oder Wegfall von Dispergier- oder Aufheizzeit erreicht, die Beeinträchtigung der Produktqualität auf Grund zusätzlich anzuwendender Mantelheizung oder die Beeinträchtigung des Dispergierprozesses im Polymerisationsprozeß konnte aber nicht ausgeglichen werden.

Bei allen bisher bekannten Varianten der „Heißstart-Technologie“ zur Polymerisation von Vinylmonomeren wurden also die eingangs genannten Zielstellungen noch nicht voll erreicht.

### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, die Anfahrtechnologie zum Betreiben von diskontinuierlich nach dem Suspensionsprinzip arbeitenden Polymerisationskesseln für die Vinylchloridpolymerisation so zu verbessern, daß die Produktivität der Reaktoren erhöht, die Bildung von Polymeransätzen an den Heiz- bzw. Kühlflächen und am Rühraggregat verringert bzw. verhindert, die Einheitlichkeit der chemischen und physikalischen Struktur des erzeugten Polymeren gesichert wird und Polymere mit

## Darlegung des Wesens der Erfindung

— Die technische Aufgabe: Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid in diskontinuierlichen Reaktoren zu entwickeln, das das Aufheizen der reaktionsfähigen Suspension über die mit der Suspension in Kontakt stehenden Heizflächen nicht erforderlich macht und der Dispersionsprozeß sowie das Einstellen der Polymerisationstemperatur so erfolgt, daß eine wesentliche Verkürzung der Zykluszeit erreicht wird und Polymere mit hochwertigen Gebrauchseigenschaften erhalten werden.

— Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Aufheizung des Reaktionsmediums auf die einzustellende Polymerisationstemperatur autotherm durch die beim Polymerisationsprozeß freigesetzte Reaktionswärme erfolgt, indem der Reaktionsmischung eine bei der Temperatur, die beim Befüllen des Reaktors eingestellt wird, ausreichend schnell zerfallende Initiator Komponente zugesetzt wird.

Die Festlegung der Mischtemperatur und die Auswahl des bzw. der Polymerisationsinitiatoren erfolgt dabei so, daß die autotherme Aufheizung auf die Solltemperatur in kurzer Zeit erfolgen kann.

Art, Zusammensetzung und Menge des bzw. der Initiatoren werden deshalb so gewählt, daß erreicht wird, daß  $T_1 - T_0 \geq 10^\circ\text{C}$  ist, wobei  $T_0$  die Temperatur der Reaktionsmasse zum Zeitpunkt  $t_i$ , bei dem die Initiatorzugabe erfolgt, ist und die Temperatur  $T_1$ , die sich nach einer autothermen Reaktionszeit  $\Delta t$  von  $\Delta t = t - t_i$  mit  $\Delta t \leq 1 \text{ h}$  einstellt, zwischen der Temperatur  $T_0$  und der angestrebten isothermen Solltemperatur liegt.

Als Initiatoren, die die autotherme Aufheizung des Reaktionsgemisches bewirken, eignen sich besonders solche Initiatoren, die bei  $T_0$  schon ausreichend niedrige Halbwertszeiten aufweisen. Vorzugsweise lassen sich Perester und Peroxidcarbonate einsetzen, bei niedrigen  $T_0$  z. B.  $\alpha$ -Cumylperneodecanoat oder 2,4,4'-Trimethylpentyl-2-peroxyphenoxyacetat, bei höheren  $T_0$  auch tert. Butylperneodecanoat, tert. Butylperneohexanoat, Bis(-2-ethylhexyl)-peroxydicarbonat, Dicylperoxydicarbonat oder Dimyristylperoxydicarbonat.

Die Zugabe und Verteilung des bzw. der schnell zerfallenden Startinitiatoren in einer oder in mehreren Komponenten der Reaktionsmasse kann zu Beginn, während oder nach Abschluß der Reaktorbefüllung erfolgen, wird aber vorteilhaft mittels einer geeigneten Mischvorrichtung vorgenommen.

Bei Verwendung von Initiator dispersionen erfolgt die Dispergierung des Startinitiators vorzugsweise kurz vor dem Eintritt der Reaktionsmasse in den Reaktor in eine mit geeigneten Mitteln hergestellte Dispersion aller anderen Reaktionskomponenten, die die geforderte Mischtemperatur ausweist.

Bei Verwendung von in organischen Lösungsmitteln gelösten Initiatoren als Startinitiator erfolgt die Zugabe des Startinitiators vorzugsweise zum monomeren Vinylchlorid.

Durch den Wegfall der Mantelheizung gibt es keine Reaktorabschnitte, die eine höhere Temperatur haben, als die Suspension aufweist. Damit ergeben sich die im Ziel der Erfindung genannten Vorteile in bezug auf Verminderung der Wandaufbackungen und Sicherung der ausgezeichneten Produktqualität.

Durch die gewählte Mischtemperatur wird der Anteil der sonst im Aufheizprozeß bei niedrigen Temperaturen entstehenden länger-kettigen Polymeren verringert und damit eine Einengung der Molekulargewichtsverteilung erreicht, was eine Verbesserung der Produktqualität mit sich bringt.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß aufgrund des Wegfalls eines Teils der Aufheizphase sowohl eine beträchtliche Verkürzung der Zykluszeit als auch eine wesentliche Energieeinsparung erreicht werden kann. Darüber hinaus wird aber auch Kühlkapazität eingespart, da genau der Energiebetrag, den man durch das anfängliche Aufheizen bisher in die Reaktionsmasse eingebracht hat, jetzt nicht mehr im fortgeschrittenen Prozeßstadium durch Kühlung aus der Reaktionsmasse entfernt werden muß. Es ist weiterhin vorteilhaft, aber nicht ausschlaggebend für die Erfindung, wenn der Zeitpunkt, zu dem der Reaktor mit Reaktionsmasse gefüllt ist, in etwa zusammenfällt mit dem Zeitpunkt des Erreichens der isothermen Solltemperatur.

Im folgenden soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen beschrieben werden.

## Ausführungsbeispiele

### Beispiel 1

Ein Rührreaktor mit einem Volumen von  $60 \text{ m}^3$  wurde mit 16800 Gewichtsteilen Vinylchlorid und 30000 Gewichtsteilen Prozeßwasser beschickt. Im Prozeßwasser waren folgende Dispergatoren und Zusätze enthalten:

12,0 Gewichtsteile eines Polyvinylalkohols mit 20,8% Restacetatgehalt und einer Viskosität der 4%igen Lösung von 9,5 mPas

6,8 Gewichtsteile einer Methylhydroxypropylcellulose mit einer Viskosität der 4%igen Lösung von 45 mPas

60 Gewichtsteile Sorbitanmonolaurat

Bei Beginn der 40 Minuten dauernden Chargierung der Komponenten betrug die Temperatur des Reaktors (Stahlmantel)  $316^\circ\text{K}$  und entsprach somit der Mischtemperatur der zufließenden Komponenten, wobei die Vorwärmung der Komponenten durch Nutzung von Abfallenergie erfolgte.

Zum Vinylchlorid wurden mit Beginn der Chargierung 6 Gew.teile 2,4,4'-Trimethylpentyl-2-peroxyphenoxyacetat und 2,4 Gew.teile Bis(-2-ethylhexyl)-peroxydicarbonat, jeweils 100%ig gerechnet, als Initiatoren zugesetzt. Die Temperatur nach Befüllen des Reaktors betrug  $319,4^\circ\text{K}$ . Beim Chargieren und im Verlauf von weiteren 40 Minuten wurde weder gekühlt noch geheizt, so daß sich die Temperatur der Reaktionsmasse unter Rühren autotherm auf die Solltemperatur von  $324,7^\circ\text{K}$  erhöhte und danach durch Inbetriebnahme der Kühlung konstant gehalten wurde. Durch Entnahme von Proben und Messung der Reaktions- und Kühlmitteltemperatur wurde danach der Prozeßverlauf verfolgt und folgendes Bild erhalten:

Reaktionszeit (h)	Monomerumsatz (%)	Reaktionstemperatur (°K)	Kühlwassertemperatur (°K)
0,8	20,8	324,9	301
2,0	39,8	324,6	297
3,2	61,5	324,7	294,4
4,0	73,4	324,7	304,7
4,8	79,5	324,6	315

Entsprechend dem Druckverlauf wurde der Versuch nach 4,8h beendet. Die erhaltenen Produkte zeigten gegenüber den Produkten, die nach dem herkömmlichen Verfahren (Aufheizen der Reaktionsmasse über die Reaktorwand; siehe Beispiel 2) hergestellt wurden, keine verringerten Qualitätsmerkmale bezüglich Korngrößenverteilung, Weichmacheraufnahme nach dem Zentrifugenverfahren, Plastiziergeschwindigkeit und Schüttgewicht. Die Stippigkeit des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Produktes verringerte sich.

### Beispiel 2

Zum Vergleich mit dem im Beispiel 1 dargestellten erfindungsgemäßen Verfahren wurde ein Versuch nach dem herkömmlichen Verfahren durchgeführt, bei dem die Reaktionsmasse über die Reaktorwand aufgeheizt wurde. Hierzu kamen wiederum 16800 Gewichtsteile Vinylchlorid und 30000 Gewichtsteile Prozeßwasser mit den gleichen Zusätzen wie im Beispiel 1 zum Einsatz. Nach der 40 Minuten dauernden Chargierung betrug die Temperatur 298°K. Unter Rühren wurde der Initiator zugesetzt, und zwar entsprechend der Gesamtinitiatormasse des Beispiels 1.

8,4 Gew.teile Di-2-äthylhexyl-peroxydicarbonat (100%ig gerechnet), d. h., es wurde ohne 2,4,4'-Trimethylpentyl-2-peroxyphenoxyacetat polymerisiert. Danach erfolgte die Erwärmung der Reaktionsmasse durch Heizung über die Reaktorwand innerhalb von 48 min auf 324,7°K. Kurz vor Erreichen der Solltemperatur wurde auf Kühlung umgeschaltet, und es ergab sich folgender Prozeßverlauf:

Reaktionszeit (h)	Monomerumsatz (%)	Reaktionstemperatur (°K)	Kühlwassertemperatur (°K)
0,7	8,1	324,5	311,7
3,2	35,2	324,8	303,9
4,7	56,4	324,7	297,9
5,95	74	324,6	311,2
6,7	79,2	324,7	318,2

Nach 6,7h wurde der Versuch beendet. Das Produkt war im Rahmen der üblichen Meßfehler dem vom Beispiel 1 vergleichbar. Die Stippigkeit des Produktes lag deutlich höher.

Ein Vergleich beider Versuche macht die Vorteile des im Beispiel 1 demonstrierten erfindungsgemäßen Verfahrens deutlich (Zeitangaben in h):

	Beispiel 1	Beispiel 2
Chargierzeit	0,65	0,65
Aufheizzeit	0,65	0,80
Polymerisationszeit	4,8	6,7
Entleerungszeit	0,33	0,33
Reinigungs- und Vorbereitungszeit	2,0	2,0
Gesamtzeit	8,43	10,48
Zeit-Verkürzung (%)	19,6	0
Energieeinsparung (MJ)		
— Heizenergie	1360	0
— Kühlenergie	2000	0

### Beispiel 3

Den 60m<sup>3</sup>-Reaktor, dessen Temperatur zu Chargierbeginn 316K betrug, wurde mit 16800 Gew.teilen Vinylchlorid und 30000 Gew.teilen Wasser befüllt. Die Mischtemperatur der zufließenden Massenströme betrug 319K. Die Befüllungszeit betrug 36 Minuten. Das Prozeßwasser enthielt die gleichen Zusätze wie in Beispiel 1. Die Zusatzmengen betragen 8,7 Gew.teile teilverseiftes Polyvinylacetat, 4,5 Gew.teile Methylhydroxypropylcellulose und 42 Gew.teile Sorbitanmonolaurat. Zum Vinylchlorid wurden mit Beginn der Chargierung folgende Initiatoren gegeben:

4,8kg 2,4,4'-Trimethylpentyl-2-peroxyphenoxyacetat

2,4kg Bis-(2-äthylhexyl)-peroxydicarbonat

3,0kg Dilauroylperoxid, jeweils 100%ig gerechnet.

Nach der Chargierung betrug die Reaktionstemperatur 322,9°K. Sie erhöhte sich autotherm innerhalb von weiteren 48 Minuten auf die Solltemperatur von 333,2°K und wurde dann durch Inbetriebnahme der Kühlung konstant gehalten. Es ergab sich folgender Prozeßverlauf

Reaktionszeit (h)	Monomerumsatz (%)	Reaktionstemperatur (°K)	Kühlwassertemperatur (°K)
1	42,2	333,3	291,2
2	65,7	333,0	291,7
3	77,6	333,4	318,2

Nach 3,6h wurde der Versuch beendet. Diese Ergebnisse bezüglich der Produktqualität entsprachen den Produkten, die nach dem herkömmlichen Verfahren (s. Beispiel 4) hergestellt wurden. Die Stippigkeit des Produktes lag wesentlich unter den Werten des Produktes nach Beispiel 4.

#### Beispiel 4

Zum Vergleich mit dem im Beispiel 3 dargestellten erfindungsgemäßen Verfahren wurde analog zum Beispiel 2 verfahren. Nach der 36 min dauernden Chargierung betrug die Temperatur 298,2°K. Unter Rühren wurden die Initiatoren zugesetzt, wiederum entsprechend der Gesamtinitiatormasse des Beispiels 3, aber ohne 2,4,4'-Trimethylpentyl-2-peroxyphenoxyacetat:

7,2 Gew.teile Di-2-äthylhexyl-peroxydicarbonat

3,0 Gew.teile Di-Lauroylperoxid.

Danach erfolgte die Erwärmung der Reaktionsmasse durch Heizung über die Reaktorwand innerhalb von 1 h auf 333,2°K. Durch Umschalten auf Kühlung wurde der Prozeß danach isotherm gehalten und folgender Reaktionsverlauf erhalten:

Reaktionszeit (h)	Monomerumsatz (%)	Reaktions- temperatur (°K)	Kühlwasser- temperatur (°K)
1	23,8	333,2	302,4
2	44,4	333,3	299,6
3	64,4	333,4	295,7
4	76,9	333,0	318,2
4,75	80,7	333,2	324,2

Nach 4,75h wurde der Versuch beendet. Das Produkt entsprach dem im Beispiel 3 synthetisierten PVC, die Stippigkeit lag jedoch bedeutend höher.

Ein Vergleich der Versuche 3 (erfindungsgemäßes Verfahren) und 4 (herkömmliches Verfahren) macht die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens deutlich (Zeitangaben in h):

	Beispiel 3	Beispiel 4
Chargierzeit	0,6	0,6
Aufheizzeit	0,8	1,0
Polymerisationszeit	3,6	4,75
Entleerungszeit	0,33	0,33
Reinigungs- und Vorbereitungszeit	2,0	2,0
Gesamtzeit	7,33	8,65
Zeit-Verkürzung (%)	15,3	0
Energieeinsparung (MJ)		
— Heizenergie	2060	0
— Kühlenergie	3200	0