



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **267 255 A5**4(51) C 08 F 14/06
C 08 F 2/26

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 08 F / 312 279 1
(31) 73701579.6(22) 18.01.88
(32) 21.01.87(44) 26.04.89
(33) DE

(71) siehe (73)

(72) • Boeke, Burkhard, Dr.; Kruse, Wolfgang-Andreas, Dr., DE

(73) Hüls AG, Marl, DE

(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

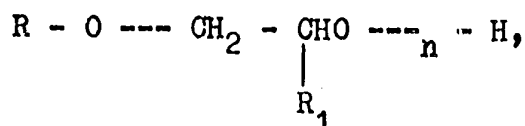
(54) **Verfahren zur Herstellung von verpastbaren Vinylchlorid-Polymerisaten durch kontinuierliche Polymerisation in wäßriger Emulsion**

(55) verpastbare Polymere, Polyvinylchlorid, kontinuierliche Polymerisation, wäßrige Emulsion, Viskositätsverhalten, geringer Emulgatoreinsatz, Prädispersion, Fogging, Weich-PVC, Weich-Schaumstoff

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von verpastbaren Polymeren des Vinylchlorids durch kontinuierliche Polymerisation in wäßriger Emulsion. Gemäß relevantem Stand der Technik, d. h. bei der kontinuierlichen Polymerisation mit Prädispersion, entstehen Pasten, die zu Weich-PVC mit zu starkem Fogging führen, und zwar aufgrund der Anwesenheit der langkettigen Alkohole. Auch das Viskositätsverhalten gegen die Zeit ist noch verbesserungswürdig und der Emulgatoreinsatz ist noch zu hoch. Erfindungsgemäß wird die Prädispersion mit Oxethylaten oder Oxpropylaten des langkettigen Alkohols hergestellt. Dadurch vermindern sich das Fogging sowie der Emulgatorverbrauch spürbar und die Viskosität der Pasten ist von der Zeit zunächst unabhängig. Das Polyvinylchlorid dient zur Herstellung von Pasten, aus welchen Weich-PVC sowie Weich-Schaumstoffe hergestellt werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von verpastbaren Polymeren des Vinylchlorids oder von Mischungen des Vinylchlorids mit bis zu 30 Gew.-% copolymerisierbarer Monomere durch kontinuierliche Polymerisation in wäßriger Emulsion in Gegenwart von wasserlöslichen Katalysatoren und von einem Emulgatorsystem (a) aus anionischem Emulgator und Dispergierhilfsmittel (b), **gekennzeichnet dadurch**, daß als Dispergierhilfsmittel ein Alkoholglykoether der allgemeinen Formel



in der R einen Alkylrest oder Alkylrest mit 16 bis 30 Kohlenstoffatomen, R₁ Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl von 1 bis 3 bedeutet, in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Monomere, eingesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Verhältnis von (a) zu (b) 0,5 bis 2, vorzugsweise 0,8 bis 1,2, beträgt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß eine Teilmenge von 10 bis 70% von (a), bevorzugt 30 bis 50%, mit der Gesamtmenge von (b) in Wasser prädispergiert wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Oberflächenspannung der Dispersion während des Polymerisationsvorganges 10 bis 20% oberhalb des Wertes eingestellt wird, den die Oberflächenspannung einer 2%igen wäßrigen Lösung des eingesetzten Emulgators bei 20°C zeigt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Polymerisation von Vinylchlorid in Emulsion. Nach diesem Verfahren lassen sich emulgatorhaltige, wäßrige Dispersionen von Polyvinylchlorid herstellen, welches nach Separierung und Trocknung mit Weichmachern vermischte Pasten ergibt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bereits bekannt, Polyvinylchlorid, welches für die Pastenherstellung geeignet ist, nach dem diskontinuierlichen oder kontinuierlichen Verfahren herzustellen.

Für die diskontinuierliche Polymerisation von Vinylchlorid sind eine Reihe von Verfahren bekannt, die es ermöglichen, mit geringen Emulgatorgehalten zu polymerisieren. Nach diesen Verfahren wird der Emulgator während der Polymerisation nach einem bestimmten Dosierprogramm der Reaktionsmischung zugegeben. Für die Verarbeitung des Polyvinylchlorids mit Weichmachern zu sogenannten PVC-Pasten ist oft eine niedrige Pastenviskosität erwünscht. Diese wird dadurch erreicht, daß die diskontinuierliche Polymerisation neben einem Emulgator in Gegenwart von langkettigen Fettalkoholen durchgeführt wird. Hierzu seien genannt:

DE-AS 2850105
EP-A 1-0108984
DE-A- 3210891

Zur Polymerisation nach diesen Verfahren werden in einen Autoklaven Wasser, Emulgator, Fettalkohol und weitere Zusätze gegeben und unter Rühren über den Schmelzpunkt des Fettalkohols hinaus aufgeheizt. Diese Prädispersion wird vor Vinylchlorid- und Initiatorzugabe, falls erforderlich, auf Polymerisationstemperatur abgekühlt.

in der DE-A-2208442 (1) und der DE-OS 31 33352 (2) sind Ausführungsformen der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation von Vinylchlorid beschrieben. Die Eingabe der zur Polymerisation notwendigen Stoffe erfolgt durch kontinuierlichen Zulauf. Gleichzeitig wird aus der Reaktionszone kontinuierlich eine PVC-Dispersion abgezogen.

Die DE-A 1-31 23658 beschreibt ein Verfahren zur kontinuierlichen Polymerisation von Vinylchlorid, bei der, neben den üblichen Polymerisationshilfsstoffen, eine Prädispersion, bestehend aus Wasser, Emulgator und einem aliphatischen Alkohol mit 12 bis 30 C-Atomen, gemischt oberhalb des Schmelzpunktes des verwendeten aliphatischen Alkohols, kontinuierlich in einen Polymerisationsreaktor eingegeben wird.

Die Vorteile des kontinuierlichen gegenüber dem diskontinuierlichen Verfahren liegen in der höheren Raum-Zeit-Ausbeute und der damit verbundenen größeren Wirtschaftlichkeit. Die nach dem kontinuierlichen Verfahren hergestellten Polyvinylchlorid-Typen weisen aber eine relativ hohe Emulgatorkonzentration auf. Eine hohe Emulgatorkonzentration wirkt sich im Endprodukt nachteilig aus. Sie erhöht die Wasserempfindlichkeit der Polymerisate.

Die kontinuierlichen Verfahren nach (1) und (2) führen zu einem Pasten-PVC mit erwünscht niedriger Viskosität. Störend ist jedoch der gegenüber einem diskontinuierlich hergestellten Pasten-Polyvinylchlorid starke zeitliche Anstieg der Pastenviskosität. Durch Einsatz einer Prädispersion aus einem wäßrigen Emulgator-/Fettalkoholgemisch läßt sich, wie in der DE-A 1-31 23658 beschrieben, der zeitliche Anstieg der Pastenviskosität deutlich reduzieren.

Aber auch dieser Verfahrensweise hängen noch Nachteile an. Der Schmelzpunkt der Fettalkohole ist nämlich mit der jeweils einzustellenden Polymerisationstemperatur abzustimmen. Da der K-Wert-Bereich für Pasten-PVC im allgemeinen bei 65 bis 80 entsprechend einer Polymerisationstemperatur von 40 bis 55°C liegt, werden in Praxis Fettalkohole mit 12 bis 18 C-Atomen eingesetzt. Deren Flüchtigkeit macht sich jedoch in Weich-Polyvinylchloridfertigungstücken störend bemerkbar. Diese Flüchtigkeit führt zu dem vom Fachmann so benannten Fogging. Dieses Fogging ist z. B. beim Einsatz von Polyvinylchlorid im Automobilsektor besonders unerwünscht, da es zu einem störenden Belag auf der Frontscheibe führt. Wählt man längerkettige, weniger flüchtige Fettalkohole von C 18 aus, deren Schmelzpunkte weit oberhalb der Polymerisationstemperatur liegen, so stellt sich der gewünschte pastenviskositätsniedrigende Effekt nicht mehr ein.

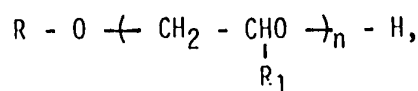
Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist, ein kontinuierliches Verfahren zur Polymerisation von Vinylchlorid zu finden, welches zu PVC-Pasten ohne störende Beimengungen mit niedriger Pastenviskosität führt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von verpastbaren Polymeren des Vinylchlorids oder von Mischungen des Vinylchlorids bis zu 30 Gew.-% copolymerisierbarer Monomere durch kontinuierliche Polymerisation in wäßriger Emulsion läßt sich wie folgt beschreiben.

Die Polymerisation findet in wäßriger Emulsion in Gegenwart wasserlöslicher Katalysatoren und eines Emulgatorsystems (a) aus anionischem Emulgator und Dispergierhilfsmittel (b) statt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als Dispergierhilfsmittel ein Alkoholpolyglykoether der allgemeinen Formel



in der R einen Alkylrest oder Alkylrest mit 16 bis 30 Kohlenstoffatomen, R₁ H oder einen Alkylrest mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl von 1 bis 3 bedeutet, in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Monomere, eingesetzt wird.

Zweckmäßigerweise beträgt das Verhältnis von (a) zu (b) 0,5 bis 2, vorzugsweise 0,8 bis 1,2.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird eine Teilmenge von 10 bis 70% von (a), insbesondere 30 bis 50%, mit der Gesamtmenge von (b) in Wasser prädispergiert.

In einer sehr zweckmäßigen Ausführungsform des Verfahrens wird die Oberflächenspannung der Dispersion während des Polymerisationsvorganges 10 bis 20% oberhalb des Wertes eingestellt, den die Oberflächenspannung einer 2%igen wäßrigen Lösung des eingesetzten Emulgators bei 20°C zeigt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung von Latices mit einem Feststoffgehalt bis zu 55 Gew.-%. Die Viskosität der Pasten auf Basis des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnenen Polyvinylchlorids ist niedrig und von der Zeit nahezu unabhängig. Außerdem ist die Wasserempfindlichkeit der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Polymerisate gering. Fertigartikel, die aus diesem Pasten-Polyvinylchlorid gewonnen werden, zeichnen sich durch besonders geringes Fogging aus.

Die kontinuierliche Polymerisation von Vinylchlorid in Emulsion ist ausführlich und hinreichend in (1) und (2) beschrieben, so daß bezüglich der Einzelheiten zum Verfahren auf diese Literaturstellen verwiesen werden kann.

Neben Vinylchlorid lassen sich z. B. als Comonomere einsetzen:

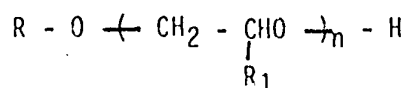
Vinylacetat, Vinylidenchlorid, Vinylether, Acrylnitril und Acrylsäureester. Das Comonomere kann im Copolymerisat bis zu 30, vorzugsweise zwischen 5 und 20 Gew.-% anwesend sein.

Das Verhältnis Monomere zu Wasser kann bis zu sehr hohen Vinylchloridkonzentrationen beliebig sein (etwa 1:0,5 bis 1:1,6). Im allgemeinen wird man bestrebt sein, so zu polymerisieren, daß man Latices mit einem möglichst hohen Feststoffgehalt erhält von beispielsweise 45 bis 55 Gew.-%.

Als anionische Emulgatoren (a) kommen die anionischen Tenside in Frage, welche in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 22, Seite 455 ff., (1982), aufgeführt werden.

Beispielsweise handelt es sich um Alkalimetall- oder Ammoniumsalze von Fettsäuren, Alkylsulfonsäuren, Alkylarylsulfonsäuren, Sulfobernsteinsäureestern oder Fettalkoholsulfaten, welche in Mengen von 1 bis 3,0 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Monomere, eingesetzt werden sollten.

Als Dispergierhilfsmittel wird ein Alkoholpolyglykoether der allgemeinen Formel



eingesetzt, in der R einen Alkylrest mit 16 bis 30 Kohlenstoffatomen, R₁ H oder einen Alkylrest mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und n eine ganze Zahl von 1 bis 3, vorzugsweise 1 bis 2, bedeutet.

Die den Dispergierhilfsmitteln zugrunde liegenden Alkohole sind z. B.: Cetylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Arachylalkohol, Behenylalkohol, Lignocerylalkohol, Ceretylalkohol. Bevorzugt werden Stearylalkohol, Arachylalkohol und Behenylalkohol. Es können auch Gemische solcher Alkohole eingesetzt werden. Die den Glykoethern zugrunde liegenden Alkohole können mit 1 bis 3 Mol Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid oder 1,2-Butylenoxid nach üblichen Methoden umgesetzt werden. Vorzugsweise wählt man zur Umsetzung 1 bis 2 Mol Propylenoxid. Insbesondere benutzt man zur Umsetzung mit dem Grundalkohol 1 bis 2 Mol Ethylenoxid. Dem Fachman ist es bekannt, daß bei einer solchen Umsetzung eine Poisson-Verteilung

entsteht, d. h., daß nach der Umsetzung eines Alkohols mit z. B. 2 Mol Ethylenoxid auch gewisse kleinere Anteile an Glykolethern mit höheren und mit niedrigeren Oxethylierungsgraden sowie nicht umgesetzter Alkohole vorliegen. Mit dem Oxalkylierungsgrad n in der allgemeinen Formel für die Alkoholglykolether ist stets die zur Umsetzung mit dem Alkohol verwendete Molzahl an Alkylenoxid gemeint.

Die Flüchtigkeit der als Dispergierhilfsmittel bestimmten Glykolether ist wesentlich geringer als die der zugrunde liegenden Alkohole. Gleichzeitig kann durch die Alkoxylierung der Alkohole der Schmelzpunkt deutlich unter die Polymerisations-temperatur abgesenkt werden, die zur Erzeugung von hochmolekularem Pasten-Polyvinylchlorid benötigt werden.

Bei der Einstellung der beanspruchten Alkoxylierungsgrade $n = 1$ bis 3 kann ein Teil des eingesetzten Alkohols entsprechend den statistischen Gesetzen im Reaktionsgemisch verbleiben. Dieser Alkohol kann destillativ entfernt werden. Der Vorteil der Absenkung des Schmelzpunktes und der verringerten Flüchtigkeit bleibt jedoch auch dann erhalten, wenn das (undestillierte) Reaktionsgemisch direkt als solches eingesetzt wird.

Die als Dispergierhilfsmittel (b) einzusetzenden Alkanolglykolether sollen in Mengen von $0,1$ bis 2% , vorzugsweise von $0,3$ bis 1% , bezogen auf eingesetztes Vinylchlorid, verwendet werden.

Wesentlich für das erfindungsgemäße Verfahren ist, daß eine wäßrige Prädispersion aus den Komponenten (a) und (b) hergestellt wird. Die Gesamtmenge bzw. eine Teilmenge von 10 bis 70% von (a), bevorzugt 30 bis 50% , wird mit der gesamten Menge von (b) oberhalb des Schmelzpunktes von (b) in Wasser dispergiert. Das Verhältnis von (a) zu (b) sollte $1:2$ bis $2:1$, vorzugsweise $0,8$ bis $1,2$, betragen. Die Wassermenge der Prädispersion sollte so bemessen sein, daß immer eine ausreichende Pumpbarkeit der Mischung gewährleistet ist. Dem Wasser können Puffersubstanzen zugegeben werden, wie z. B.

Natriumpyrophosphat, Natriumacetat oder Natriumborat. Gemischt wird mit einem geeigneten Rührwerk oder auch mit einer Homogenisiermaschine. Die so erhaltene Prädispersion kann ohne zu brechen auf Temperaturen von 10 bis 20°C abgekühlt und direkt mit den übrigen zur Polymerisation benötigten Substanzen kontinuierlich in einen Autoklaven eingespeist werden. Der nicht zur Prädispersionsherstellung verwendete Emulgator sollte so dosiert werden, daß sich die Oberflächenspannung der Polyvinylchlorid-Dispersion während der Polymerisation 10 bis 20% oberhalb eines Wertes, den die Oberflächenspannung einer 2% igen wäßrigen Lösung des verwendeten Emulgators bzw. Emulgatorgemisches bei 20°C zeigt, einstellt. Die Oberflächenspannung sollte während der Polymerisation alle 6 Stunden durch Probenahme kontrolliert und mittels Emulgatorzufuhr auf Werte in der obengenannten Größenordnung eingestellt werden.

Wird die Oberflächenspannung in den genannten Grenzen gehalten, stellt sich ein Emulgatorverbrauch erfahrungsgemäß zwischen $1,2$ und $1,8$ Gew.-%, bezogen auf Monomeres, ein. Die Steuerung der Oberflächenspannung in den obengenannten Grenzen kann ebenfalls durch Variation der Dosierung der Prädispersionslösung bewirkt werden. Der gesamte Emulgatorbedarf ändert sich durch diese Verfahrensweise jedoch nicht. Insbesondere wählt man diese Verfahrensweise, wenn der nicht zur Prädispersionsherstellung verwendete freie Emulgatoranfall gering ist. Die Regelung der Monomer- und Aktivatorzufuhr kann erfolgen wie in der unveröffentlichten deutschen Anmeldung P 3627 287.6, insbesondere Ansprüche 1 und 2 und Seite 4, Zeilen 3 bis 12, beschrieben wurde.

Danach geschieht die Einhaltung des K -Wertes und die Erhaltung der Leistung über den Polymerisationsdruck. Durch Veränderung der zuzugebenden Menge an Vinylchlorid und/oder des Aktivators kann der Druck automatisch gesteuert werden. Dabei kann die Innentemperatur (T_1) durch die Kühlwassermenge geregelt werden. Die Menge an Aktivator und Coaktivator wird durch die vorgegebene Kühlwasserrücklauf-temperatur (T_2) geregelt. Das Verhältnis Aktivator/Coaktivator ist konstant. Der Druck steuert die einzugebende Menge an Vinylchlorid. Das Verhältnis Vinylchlorid und sogenanntem E-Wasser ist in der Regel konstant und kann durch eine Verhältnisregelung eingestellt werden. (Unter E-Wasser versteht man die Lösung von Emulgatoren und sonstigen Zusätzen in vollentsalztem Wasser.)

Es sind natürlich auch andere Steuerungen möglich. Wichtig ist nur, daß der Druck entweder die Aktivatormenge oder die VC-Menge und Coaktivator regeln, wobei die Kühlwasserrücklauf-temperatur (T_2) konstant gehalten wird. Der Vorteil des Verfahrens ist das exakte Konstanthalten des K -Wertes.

Die Polymerisationstemperatur beträgt, je nach gewünschtem Molekulargewicht, 40 bis 70°C . Es wird mit den üblichen Umfangsgeschwindigkeiten und den bei der Emulsionspolymerisation üblicherweise eingesetzten Blattrührern gerührt. Als wasserlösliche Katalysatoren lassen sich die üblichen Perverbindungen einsetzen, wie H_2O_2 , Kaliumpersulfat sowie die Redoxsysteme, wie sie z. B. in der Monographie von Kainer, Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Mischpolymerisate, Springer-Verlag, 1965, Seite 46 ff., angegeben sind.

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen insbesondere darin, daß durch den Einsatz der Fettalkoholglykolether die pastenviskositätsreduzierende Eigenschaft gemäß relevantem Stand der Technik gewahrt bleibt; das Foggingverhalten jedoch erheblich verbessert wird, der gesamte Emulgatorverbrauch deutlich reduziert werden kann.

Ausführungsbeispiele

Nachfolgende Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiel 1

In einem mit Mantelkühler und Blattrührer ausgestatteten Autoklaven mit einem Volumen von 4m^3 werden im Mittel stündlich folgende Mengen eingegeben:

180 kg Vinylchlorid

177 kg Prädispersion, bestehend aus $1,3$ kg eines C_{12} - C_{18} -Gemisches von Natriumalkylsulfonat; $1,8$ kg C_{20} / C_{22} - n -Alkyldi-ethylen-glykolether; $0,2$ kg Dinatriumphosphat und 173 kg Wasser, hergestellt unter Rühren bei 60°C

9 kg 10 -Gew.-%ige, wäßrige Natriumalkylsulfonat-Lösung (Oberflächenspannung einer 2% igen Lösung beträgt bei 20°C $31,5\text{mN/m}$)

1 kg $0,5$ -Gew.-%ige, wäßrige H_2O_2 -Lösung

1 kg $0,2$ -Gew.-%ige, wäßrige Ascorbinsäurelösung

Der Füllgrad des Autoklaven beträgt dabei — wie üblich — etwa 90%. Der Polymerisationsdruck wird bei $P_e = 5,5$ bar und die Polymerisationstemperatur bei 50°C gehalten. Der Umsatz beträgt etwa 91%. Die Reaktion wird 400 Stunden ohne merklichen Leistungsverlust aufrechterhalten.

Die sich bildende PVC-Dispersion wird am unteren Teil des Autoklaven ausgeschleust und von Restmonomeren befreit. Die Dispersion weist eine Oberflächenspannung von 35,4 mN/m und einen Feststoffgehalt von 48 Gew.-% auf. Der K-Wert des Polymeren beträgt 70.

Die Aufarbeitung der Dispersion erfolgt in einer Sprühtrocknungsanlage. Die Eingangstemperatur der Trocknerluft beträgt dabei 160°C, die Ausgangstemperatur 60°C. Ansonsten erfolgt die Aufarbeitung wie in der DE-AS 21 467 35 beschrieben.

Zur Prüfung des Foggingwertes des Pulvers wird das Produkt einem Test gemäß des DIN-Entwurfes 75 201 unterworfen.

Aus 100 Gewichtsteilen des Polyvinylchlorid-Pulvers und aus 60 Gewichtsteilen Di-2-ethylhexylphthalat (DOP) wird eine Paste hergestellt und deren Viskosität nach 2 und 24 Stunden Lagerung bei verschiedenen Schergeschwindigkeiten in einem Rotations-Rheometer gemessen. Der Eindickfaktor EF ist ein Maß für die Lagerstabilität der Paste. Er wird ermittelt aus dem Quotienten des Viskositätswertes, bestimmt nach einer Lagerzeit von 24 Stunden, dividiert durch den Viskositätswert, bestimmt nach 2 Stunden, bei einer Schergeschwindigkeit von $D = 1 \text{ s}^{-1}$.

Der Tabelle sind die Pastenviskositäten bei verschiedenen Schergeschwindigkeiten, der Eindickfaktor EF sowie der Foggingwert zu entnehmen.

Beispiel 2

Man verfährt wie in Beispiel 1, stellt jedoch die Zuläufe zum Autoklaven wie folgt ein:

180 kg Vinylchlorid

165 kg Prädispersion, bestehend aus 0,5 kg Natriumlaurylsulfonat; 0,5 kg Stearyl-di-ethylenglykolether; 0,1 kg Natriumacetat und 164 kg Wasser, hergestellt unter Rühren bei 50°C

23 kg 10-Gew.-%ige, wässrige Natriumlaurylsulfatlösung (Oberflächenspannung der 2%igen Lösung beträgt bei 20°C 33,0 mN/m)

1 kg 0,5-Gew.-%ige, wässrige H_2O_2 -Lösung

1 kg 0,2-Gew.-%ige, wässrige Ascorbinsäurelösung

Die Reaktion wird 400 Stunden ohne merklichen Leistungsverlust aufrechterhalten. Die Dispersion weist eine Oberflächenspannung von 37 mN/m auf. Der K-Wert des Polymeren beträgt 70. Die Aufarbeitung der Dispersion (Feststoffgehalt 47 Gew.-%) erfolgt wie im Beispiel 1. Die Pastenviskositäten, der Eindickfaktor und der Foggingwert des Pulvers sind der Tabelle zu entnehmen.

Beispiel 3

Man verfährt wie in Beispiel 1, jedoch mit der Ausnahme, daß die Zuläufe zum Autoklaven wie folgt einjustiert werden:

180 kg Vinylchlorid

137 kg Prädispersion, bestehend aus 1,64 kg Myristinsäure; 0,3 kg NaOH; 1,8 kg Stearyl-mono-ethylenglykolether und 133 kg Wasser, hergestellt unter Rühren bei 60°C

45 kg 2-Gew.-%ige, wässrige Natriummyristatlösung (Oberflächenspannung der Lösung beträgt bei 20°C 36 mN/m)

1 kg 0,5-Gew.-%ige, wässrige H_2O_2 -Lösung

1 kg 0,2-Gew.-%ige, wässrige Kaliumpersulfatlösung

Der Polymerisationsdruck wird auf $P_e = 4,5$ bar und die Polymerisationstemperatur auf 40°C eingestellt.

Die Reaktion wird 600 Stunden ohne merklichen Leistungsverlust aufrechterhalten. Die Dispersion weist eine Oberflächenspannung von 41 mN/m auf. Der K-Wert des Polymeren beträgt 80. Die Aufarbeitung der Dispersion (Feststoffgehalt 48%) erfolgt wie in Beispiel 1.

Der pH-Wert des wässrigen Produktauszugs wird mit Hilfe einer 6%igen Oxalsäure-Lösung, die in der Verösaungsanlage mit versprüht wird (Arbeitsweise gemäß DE-PS 25 31 780, Beispiel 3), auf 5,5 eingestellt. Die Pastenviskositäten des Pulvers, die Pastenlagerstabilität sowie der Foggingwert sind der Tabelle zu entnehmen.

Vergleichsversuche A, B und C

Man arbeitet wie in den Beispielen 1 (A), 2 (B) und 3 (C) beschrieben, verwendet als Dispergierhilfsmittel im Prämix statt der angegebenen Alkoholglykolether die gleichen Mengen an Stearylalkohol.

Nach einer relativ kurzen Laufzeit wird bei allen Versuchen an den aus dem Autoklaven abgezogenen Polymerisationsdispersionen die Bildung von Koagulat und Grieß beobachtet, so daß die Polymerisation wegen Verstopfen von Auslauf und Leitungen beendet werden muß. Vor der Koagulat- und Grießbildung werden dem Autoklaven Dispersionsproben entnommen, die gemäß den Beispielen 1, 2 und 3 aufgearbeitet werden.

Die Dispersionen lassen sich wie folgt charakterisieren:

(Die erzielten Laufzeiten sind mit aufgeführt.)

Vergleichsversuch	Feststoff in Gew.-%	Oberflächenspannung in mN/m	K-Wert	Laufzeit in h
A	47	37	70	60
B	43	39	70	48
C	45	42	80	110

Die Pastenviskositäten der Pulver, der Eindickfaktor und die Foggingwerte sind der Tabelle zu entnehmen.

Beispiel/Ver- gleichsvers.	Pastenviskosität in dPa s bei		Eindickfaktor (EF) 24 h/2 h bei $D = 1 \text{ s}^{-1}$	Foggingtest (Glanz in %)
	$D = 1 \text{ s}^{-1}$	$D = 100 \text{ s}^{-1}$		
erfindungsgemäß				
1	58	32	1,2	87
2	62	38	1,4	83
3	70	35	1,4	73
zum Vergleich				
A	70	48	1,6	60
B	65	40	1,6	58
C	120	64	1,5	44

Wie die Beispiele ausweisen, zeigen die mit dem erfindungsgemäß hergestellten Polyvinylchlorid bereiteten Pasten eine geringe Viskosität bei gleichzeitiger guter Lagerstabilität. Das erfindungsgemäß hergestellte Polyvinylchlorid zeichnet sich durch besonders geringes Fogging aus.