

Verfahren zur Rückgewinnung von Restmonomeren bei der Herstellung von Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisaten

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisaten mittels radikalisch initiiert
5 Polymerisation von Vinylestern, Ethylen und gegebenenfalls weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren in wässrigem Medium bei einem Druck von 5 bis 120 bar abs. unter Rückgewinnung von nicht umgesetzten Monomeren.

10

Polymerisate auf Basis von Vinylester, Ethylen und gegebenenfalls weiteren Monomeren, wie Vinylchlorid oder (Meth)acrylsäureester, werden insbesondere in Form von wässrigen Dispersionen oder in Wasser redispergierbaren Polymerpulver in vielerlei An
15 wendungen eingesetzt, beispielsweise in Beschichtungsmitteln oder Klebemitteln für unterschiedlichste Substrate. Solche Polymerisate sind allgemein durch Schutzkolloide, wie Polyvinylalkohole, oder niedermolekulare, oberflächenaktive Verbindungen stabilisiert.

20

Bei der großtechnischen Polymerisation sind hohe Umsatzgrade Stand der Technik. So werden unter Polymerisationsbedingungen flüssige Monomere, wie Vinylacetat oder Vinylchlorid, üblicherweise bis zu einem Restmonomergehalt von $< 0,1$ Gew.-%, bevor
25 zugt $< 0,05$ Gew.-%, und im Falle von Vinylchlorid $< 0,01$ Gew.-% auspolymerisiert. Ethylen liegt während der Polymerisation bei 5 bis 120 bar abs. teilweise in Form eines Gases vor, so dass unter den großtechnisch üblichen Polymerisationsbedingungen generell keine so hohen Ethylen-Umsatzgrade erreicht werden. Denn
30 zum einen polymerisiert Ethylen langsamer als beispielsweise Vinylacetat, und zum anderen liegt Ethylen zu einem großen Bruchteil in der Gasphase vor und kann dort unter den üblichen Bedingungen der Emulsions- oder Suspensionspolymerisation nicht an der Polymerisation teilnehmen, da bei solchen Polymerisationsverfahren die Polymerisationsreaktion nur in der flüssigen
35 Phase stattfindet unter Teilnahme des Ethylenanteils, der in Wasser, Monomer und Partikel gelöst ist.

- Die großtechnische Polymerisation soll aus wirtschaftlichen Gründen in möglichst kurzen Zeiträumen beendet sein, was aber zwangsläufig dazu führt, dass das eingesetzte Ethylen nicht vollständig auspolymerisiert werden kann. Üblicherweise wird
- 5 die Polymerisation bei einem Ethylen-Restgasgehalt von ≤ 10 Gew.-%, bevorzugt ≤ 5 Gew.-%, abgebrochen und der Reaktionsansatz entspannt. Der Entspannungs Vorgang beinhaltet üblicherweise die Überführung des Reaktionsgemisches (Polymerdispersion + Restgas) von einem Druckreaktor in einem drucklosen Reaktor
- 10 unter Abtrennung des restlichen Ethylens. Der erhaltene Latex kann dann in bekannter Weise weiter entmonomerisiert werden. Das überschüssige Ethylen wird entsorgt, im Allgemeinen verbrannt.
- 15 Diese dem Stand der Technik entsprechende Vorgehensweise ist nicht nachhaltig wegen schlechter Monomerverwertung und hohen Entsorgungskosten für die Restmonomere. Einer Wiederverwendung des anfallenden Ethylens steht die Tatsache entgegen, dass das Restgas zuvor wieder auf hohen Druck (> 80 bar) rekomprimiert
- 20 werden müsste. Dieser energieintensive Prozess steht der Wiederverwertung aus wirtschaftlichen Gründen entgegen, da vor der Rekomprimierung das Restgas noch aufwändig gereinigt werden müsste, um beispielsweise Druckstöße bei der Komprimierung zu vermeiden.
- 25 Aus dem Stand der Technik sind verschiedene Verfahren zur Restethylenrückgewinnung bekannt. So wird in der DE10253043 das Reaktionsgemisch nach Abschluss der Emulsionspolymerisation von Vinylestern und Ethylen in einem Schritt auf einen Druck von
- 30 0,1 bis 5 bar abs. entspannt, die Gasphase mit dem Ethylen enthaltenden Restgas auf einen Druck von 2 bis 20 bar abs. verdichtet und schließlich wieder in den Reaktor zur Emulsionspolymerisation zurückgeführt. Die WO2007/074075 lehrt zur Ethylenrückgewinnung eine aufwändige, mehrstufige fraktionierte
- 35 Tiefkaltkondensation von Ethylen aus dem Restgas. Die EP3321292 beschreibt ein Hochdruckpolymerisationsverfahren bei mindestens 1500 bar zur Herstellung von Ethylen-Vinylcopolymeren. Zur Rückgewinnung von Ethylen und Vinyl-Comonomeren wird in meh-

reren Stufen zunächst auf 200 bis 300 bar, dann auf 40 bis 60 bar und schließlich auf 0,1 bis 5 bar entspannt, jeweils unter Abtrennung der in der Gasphase enthaltenen Monomergemische.

- 5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Verfahren zur Herstellung von Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisaten bereitzustellen, die es ermöglichen, möglichst große Anteile des anfallenden Restgases in wirtschaftlicher Weise für die radikalisch initiierte Polymerisation von Vinylestern und Ethylen wiederzu-
10 verwenden und vorzugsweise die Raum-Zeit-Ausbeute zu steigern.

Gegenstand der Erfindung sind Verfahren zur Herstellung von Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisaten mittels radikalisch initiiert
15 falls weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren in wässrigem Medium bei einem Druck von 5 bis 120 bar abs., dadurch gekennzeichnet, dass

- a) Polymerisationsgemisch auf einen Druck von 1 bis 15 bar abs. entspannt wird, wobei eine Ethylen enthaltende Gasphase und
20 eine Vinylester und Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisate enthaltende wässrige Phase erhalten wird,
b) die Ethylen enthaltende Gasphase aus Stufe a) abgetrennt, anschließend in Vinylester aufgenommen und das so erhaltene Gemisch in der radikalisch initiierten Polymerisation von Vi-
25 nylestern, Ethylen und gegebenenfalls weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren eingesetzt wird und
c) die wässrige Phase aus Stufe a) auf einen Druck von 0,1 bis 0,5 bar abs. entspannt wird, wobei sich eine Vinylester und Wasser enthaltende Gasphase bildet, die abgetrennt, anschlie-
30 ßend kondensiert und dann in der radikalisch initiierten Polymerisation von Vinylestern, Ethylen und gegebenenfalls weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren eingesetzt wird.

Das Polymerisationsgemisch von Stufe a) ist allgemein eine
35 wässrige Dispersion, die durch radikalisch initiierte Polymerisation von Vinylestern, Ethylen und gegebenenfalls weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren in wässrigem Medium bei einem Druck von 5 bis 120 bar abs. erhalten wird.

Im Polymerisationsgemisch der Stufe a) sind die Monomere, insbesondere die unter Polymerisationsbedingungen flüssigen Monomere, zu vorzugsweise 85 bis 99 Gew.-%, mehr bevorzugt 87 bis 98 Gew.-% und besonders bevorzugt 90 bis 96 Gew.-% umgesetzt.
Der Umsatz der Monomere ist allgemein der Quotient aus dem Gewicht der im Polymerisationsgemisch der Stufe a) enthaltenen Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisate und dem Gesamtgewicht der im Polymerisationsgemisch der Stufe a) enthaltenen Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisate und Monomere.

In Stufe a) wird das Polymerisationsgemisch auf einen Druck von 1 bis 15 bar abs., vorzugsweise 2 bis 10 bar abs. und besonders bevorzugt 2 bis 5 bar abs. entspannt. Im Allgemeinen wird dazu das Polymerisationsgemisch in einen unter dem entsprechenden Druck stehenden Phasentrennapparat oder Niederdruckbehälter überführt. Es bildet sich allgemein eine Ethylen enthaltende Gasphase und eine Vinylester und Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisate enthaltende wässrige Phase.

Die Ethylen enthaltende Gasphase der Stufe a) enthält zu vorzugsweise ≥ 75 Gew.-%, besonders bevorzugt ≥ 85 Gew.-% und am meisten bevorzugt ≥ 95 Gew.-% Ethylen, bezogen auf das Gesamtgewicht des im Polymerisationsgemisch der Stufe a) enthaltenen Ethylens, oder bezogen auf das Gesamtgewicht des in der Gasphase und der wässrigen Phase der Stufe a) enthaltenen Ethylens.

Die Ethylen enthaltende Gasphase der Stufe a) enthält zu vorzugsweise 50 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 70 bis 90 Gew.-% und am meisten bevorzugt 75 bis 90 Gew.-% Ethylen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Ethylen enthaltenden Gasphase der Stufe a).

Des Weiteren kann die Ethylen enthaltende Gasphase auch weitere Bestandteile enthalten, wie Vinylester, weitere Monomere, Wasser oder Inerten, beispielsweise Stickstoff, Argon oder gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Ethan. Der Anteil der weiteren

Bestandteile beträgt vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.-% und am meisten 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Ethylen enthaltenden Gasphase der Stufe a).

5

Die Gasphase der Stufe a) enthält vorzugsweise ≤ 20 Gew.-%, besonders bevorzugt ≤ 10 Gew.-% an Vinylester, bezogen auf das Gesamtgewicht an Vinylester in der Gasphase und der wässrigen Phase der Stufe a). Die Gasphase der Stufe a) enthält vorzugsweise ≤ 2 Gew.-%, besonders bevorzugt ≤ 1 Gew.-% an Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht an Wasser in der Gasphase und der wässrigen Phase der Stufe a).

Die wässrige Phase der Stufe a) enthält vorzugsweise 35 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% an Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisaten. Die wässrige Phase der Stufe a) enthält vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 3 Gew.-% an Monomeren, insbesondere Vinylester, wie Vinylacetat. Die wässrige Phase der Stufe a) enthält vorzugsweise 34,5 bis 64,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 39 bis 59 Gew.-% an Wasser. Die Angaben in Gew.-% beziehen sich auf das Gesamtgewicht der wässrigen Phase der Stufe a).

Das Entspannen in Stufe a) wird vorzugsweise adiabatisch durchgeführt. Das Polymerisationsgemisch hat vor Durchführung der Entspannung in Stufe a) eine Temperatur von vorzugsweise 75°C bis 120°, besonders bevorzugt 80°C bis 110°C. Nach Durchführung der Entspannung in Stufe a) hat das Polymerisationsgemisch eine Temperatur von vorzugsweise 75°C bis 120°C, besonders bevorzugt 80°C bis 110°C.

In Stufe b) kann das Trennen der Ethylen enthaltenden Gasphase und der Vinylester sowie Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisate enthaltenden wässrigen Phase der Stufe a) auf an sich herkömmliche Weise erfolgen, beispielsweise mit einem Phasentrenner.

Die Ethylen enthaltende Gasphase b) wird allgemein in Vinylester, also allgemein einem Ausgangsmaterial der Polymerisation,

aufgenommen. Dies kann beispielsweise in Mischvorrichtungen, beispielsweise Statikmischern, Rührwerken, Mischrohren oder insbesondere Absorptionsanlagen erfolgen. Bevorzugte Absorptionsanlagen sind in Form von Kolonnen, insbesondere Füllkörper- oder Packungskolonnen, ausgestaltet. Vorzugsweise werden aus
5 der Mischvorrichtung, insbesondere am Kopf der Mischvorrichtung, beispielsweise über eine Druckhaltung, Inerte, wie Stickstoff, Argon oder gesättigte Kohlenwasserstoffe, abgetrennt und aus dem Verfahren ausgeschleust. Die Vinylester werden vorzugs-
10 weise vor dem Eintritt in die Mischvorrichtung auf eine Temperatur von 5°C bis 20°C temperiert. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Vinylester in der Mischvorrichtung im Gegenstrom zur Ethylen enthaltenden Gasphase b) geführt; dabei erfolgt das Aufnehmen der Ethylen enthaltenden Gasphase b) in
15 Vinylester. Etwaige in der Ethylen enthaltenden Gasphase b) enthaltene weitere Stoffe, insbesondere in Stufe a) in die Ethylen enthaltende Gasphase übergangene Vinylester, werden vorzugsweise in der Mischvorrichtung kondensiert und treten vorzugsweise zusammen mit dem in Vinylester absorbierten Ethylen aus der Mischvorrichtung aus.
20

Das so erhaltene Gemisch wird allgemein in den Reaktor für die radikalisch initiierte Polymerisation von Vinylestern, Ethylen und gegebenenfalls weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren
25 zugeführt. Das Gemisch kann auf den Reaktordruck verdichtet werden, beispielsweise mittels einer Pumpe, vorzugsweise nach Verlassen der Mischvorrichtung und/oder vor Einbringen in den Reaktor.

30 Das in Stufe b) erhaltene Gemisch enthält vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% Ethylen, bezogen auf die Vinylestermenge.

Im Falle von Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisaten mit besonders hohen Ethylengehalten oder im Falle von besonders stark
35 mit Inerten verunreinigten Einsatzstoffen, insbesondere Ethylen, kann es von Vorteil sein, die Ethylen enthaltende Gasphase aus Stufe a) vor Stufe b) zu verdichten. Dies kann zur Steigerung der Ethylen-Rückgewinnungsraten vorteilhaft sein. Dabei

wird ein Verdichtungsverhältnis von vorzugsweise 1,5 bis 3 gewählt. Das Verdichtungsverhältnis ist das Verhältnis aus Verdichteraustrittsdruck zu Verdichtereintrittsdruck. Besonders bevorzugt wird auf eine Verdichtung der Ethylen enthaltenden Gasphase von Stufe a) verzichtet.

In Stufe c) wird die wässrige Phase aus Stufe a) auf einen Druck von 0,1 bis 0,5 bar abs., vorzugsweise 0,15 bis 0,4 bar abs., besonders bevorzugt 0,2 bis 0,3 bar abs., entspannt, wobei sich eine Vinylester sowie Wasser enthaltende Gasphase und eine Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisate enthaltende wässrige Phase bilden. Die Vinylester und Wasser enthaltende Gasphase der Stufe c) wird allgemein abgetrennt, anschließend kondensiert und dann in der radikalisch initiierten Polymerisation von Vinylestern, Ethylen und gegebenenfalls weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren eingesetzt. Etwaiges in Stufe a) in der wässrigen Phase verbliebenes Ethylen wird in Stufe c), vorzugsweise nahezu vollständig, in die Gasphase der Stufe c) überführt und vorzugsweise vollständig oder Großteils im Kondensat der Stufe c) gelöst und vorzugsweise in der radikalisch initiierten Polymerisation eingesetzt. Etwaiges in Stufe c) nicht kondensiertes oder nicht im Kondensat der Stufe c) gelöstes Ethylen wird vorzugsweise über eine Vakuumpumpe, insbesondere gemeinsam mit nicht kondensiertem Wasser und Vinylester und gegebenenfalls Inerten, abgeführt.

Das Entspannen in Stufe c) wird vorzugsweise adiabatisch durchgeführt. Die wässrige Phase hat vor Durchführung der Entspannung in Stufe c) eine Temperatur von vorzugsweise 75°C bis 120°C, besonders bevorzugt 80°C bis 110°C. Im Zuge des Entspannens in Stufe c) erfolgt eine Abkühlung um vorzugsweise 20°C bis 50°C, insbesondere 20°C bis 40°C. Die sich in Stufe c) bildende Vinylester und Wasser enthaltende Gasphase hat eine Temperatur von vorzugsweise 50°C bis kleiner 80°C, insbesondere bis kleiner 75°C. Das Entspannen in Stufe c) kann beispielsweise in einem herkömmlichem Phasentrenner erfolgen.

Alternativ kann in Stufe c) auch Wärme zugeführt werden, beispielsweise durch Heizen oder vorzugsweise mittels Dampf. Besonders bevorzugt werden Dampf und die wässrige Phase im Gegenstrom über einen Trennapparat, beispielsweise eine Füllkörper- oder Packungskolonne, geleitet.

Die Kondensation in Stufe c) wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 0°C bis 15°C, besonders bevorzugt 5°C bis 10°C durchgeführt.

10 In einer alternativen Ausführungsform wird die Kondensation in Stufe c) zweistufig durchgeführt. Die erste Stufe erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von 15°C bis 40°C, besonders bevorzugt 20°C bis 35°C. Die zweite Stufe erfolgt vorzugsweise
15 bei einer Temperatur von 0°C bis 15°C, besonders bevorzugt 5°C bis 10°C. Auf diese Weise können Wasser und Vinylester nacheinander auskondensiert werden. Diese Vorgehensweise zeichnet sich durch besondere Energieeffizienz aus. Zudem hat die zweistufige Kondensation den Vorteil, dass in der ersten Stufe
20 hauptsächlich Wasser und in der zweiten Stufe hauptsächlich Vinylester als Kondensat anfällt. Dadurch wird eine getrennte Aufarbeitung ermöglicht. So kann die Rückführung beispielsweise nur partiell ausgeführt werden, um wasser- oder vinylesterlösliche Verunreinigungen auszuschleusen. Vorzugsweise wird das
25 Kondensat vollständig in die radikalisch initiierte Polymerisation rückgeführt.

Es können gängige Kondensatoren Einsatz finden. Die Kondensatoren sind vorzugsweise gasseitig mit dem Phasentrenner der Stufe
30 c) verbunden.

Das Kondensat der Stufe c) enthält vorzugsweise 25 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% Vinylester. Das Kondensat der Stufe c) enthält vorzugsweise 25 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% Wasser. Diese Angaben in
35 Gew.-% beziehen sich jeweils auf das Gesamtgewicht des Kondensats der Stufe c).

Das Kondensat der Stufe c) enthält vorzugsweise 25 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 35 bis 65 Gew.-% Vinylester, bezogen auf das Gesamtgewicht der Vinylester, die in der Vinylester und Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisate enthaltenden wässrigen Phase der Stufe a) enthalten waren. Wird der Stufe c) zusätzlich Energie, beispielsweise in Form von Heizleistung oder Dampf, zugeführt, so enthält das Kondensat vorzugsweise 50 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 90 bis 100 Gew.-% Vinylester, bezogen auf das Gesamtgewicht der Vinylester, die in der Vinylester und Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisate enthaltenden wässrigen Phase der Stufe a) enthalten waren.

Kondensat der Stufe c) wird in der radikalisch initiierten Polymerisation von Vinylestern und Ethylen wiederverwendet. Das Kondensat wird vorzugsweise direkt oder unmittelbar, gegebenenfalls nach Temperierung, in den Reaktor für die radikalisch initiierte Polymerisation von Vinylestern und Ethylen eingebracht, beispielsweise unter Einsatz einer Pumpe.

In Stufe c) verbleibt nach Abtrennen der Vinylester und Wasser enthaltenden Gasphase allgemein eine Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisate enthaltende wässrige Phase (wässrige Phase aus Stufe c)). Diese wässrige Phase enthält vorzugsweise ≤ 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 1 Gew.-% Vinylester, bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisate enthaltenden wässrigen Phase. Diese, in Stufe c) gebildete wässrige Phase enthält vorzugsweise ≤ 10 ppm, besonders bevorzugt 0 bis 5 ppm Ethylen.

Der Restmonomergehalt der nach Stufe c) verbleibenden Polymerdispersion beträgt vorzugsweise 1 bis 10000 ppm, besonders bevorzugt 500 bis 5000 ppm. Wird der Stufe c) zusätzlich Energie, beispielsweise in Form von Heizleistung oder Dampf, zugeführt, so beträgt der Restmonomergehalt vorzugsweise 1 bis 1000 ppm, besonders bevorzugt 10 bis 100 ppm.

Der Vinylestergehalt der Polymerdispersion nach Stufe c) ist beispielsweise um 50 bis 80 Gew.-% niedriger als am Reaktor-

austritt. Wird der Stufe c) zusätzlich Energie, beispielsweise in Form von Heizleistung oder Dampf, zugeführt, so ist der Vinylestergehalt um ≥ 99 Gew.-% niedriger als am Reaktorausstritt.

- 5 Die in Stufe c) gebildete wässrige Phase hat eine Temperatur von vorzugsweise 50°C bis kleiner 80°C.

Nach Stufe c) kann die wässrige Phase aus Stufe c) zur weiteren Restmonomerentfernung in Anwendung bekannter Methoden nachpoly-
10 merisiert werden, im Allgemeinen durch mit Redoxkatalysator initiiertener Nachpolymerisation. Flüchtige Restmonomere können auch mittels Destillation, vorzugsweise unter reduziertem Druck, und gegebenenfalls unter Durchleiten oder Überleiten von inerten Schlep gasen wie Luft, Stickstoff oder Wasserdampf ent-
15 fernt werden (Strippen).

Alternativ oder zusätzlich kann die wässrige Phase aus Stufe a) einer Nachpolymerisation oder einem Strippen unterzogen werden.

- 20 Bevorzugt ist, die wässrige Phase aus Stufe a) und zudem die wässrige Phase aus Stufe c) dem Nachpolymerisieren oder Strippen zu unterziehen. Besonders vorteilhaft kann die zweistufige Entspannung in den Schritten a) und c) mit einer zweistufigen Nachpolymerisation verbunden werden, indem sowohl die wässrige
25 Phase aus Stufe a) (erste Nachpolymerisation) als auch die wässrige Phase aus Stufe c) (zweite Nachpolymerisation) nachpolymerisiert werden. Durch die erste Nachpolymerisation werden vorzugsweise 25 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 75 Gew.-% der in der wässrigen Phase der Stufe a) enthaltenen Vi-
30 nylester auspolymerisiert. Von den nach der ersten Nachpolymerisation verbliebenen Vinylestern werden in der Stufe c) vorzugsweise 25 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 75 Gew.-%, in die Gasphase überführt. Die dann in der wässrigen Phase aus Stufe c) noch verbleibenden Vinylester können in einer
35 zweiten Nachpolymerisation auspolymerisiert werden. Durch diese Verfahrensvariante lassen sich besonders vorteilhaft niedrige Restmonomergehalte erreichen, von vorzugsweise ≤ 100 ppm, besonders bevorzugt ≤ 50 ppm.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann auf Nachpolymerisieren und Strippen verzichtet werden, oder Nachpolymerisieren beziehungsweise Strippen können in einem kürzeren Zeitraum durchgeführt werden als in herkömmlichen Verfahren, da der Restmonomergehalt durch die Stufen a) bis c) des erfindungsgemäßen Verfahrens bereits reduziert ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich allgemein für Batch- oder Semi-Batchverfahren und ist besonders vorteilhaft für kontinuierliche Verfahren.

Die damit erhältlichen wässrigen Polymerdispersionen haben einen Feststoffgehalt von 30 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise von 50 bis 60 Gew.-%.

Geeignete Vinylester sind solche von Carbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen. Bevorzugt werden Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl Laurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 13 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9^R oder VeoVal10^R (Handelsnamen der Firma Shell). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

Geeignete, mit Vinylester und Ethylen copolymerisierbare, Monomere sind beispielsweise Acrylsäureester oder Methacrylsäureester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 18 C-Atomen. Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat. Geeignet sind auch Vinylhalogenide wie Vinylchlorid.

Gegebenenfalls können noch 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Monomergemisches, Hilfsmonomere copolymerisiert werden. Bevorzugt werden 0,1 bis 15 Gew.-% Hilfsmonomere

eingesetzt. Beispiele für Hilfsmonomere sind ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren; ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und -nitrile; ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze. Weitere Beispiele sind vorvernetzende Comonomere, wie mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, oder nachvernetzende Comonomere, beispielsweise N-Methylolacrylamid (NMA). Geeignet sind auch epoxidfunktionelle Comonomere wie Glycidylmethacrylat und siliciumfunktionelle Comonomere.

Bevorzugt werden Gemische eingesetzt aus Vinylacetat und Ethylen; sowie Gemische aus Vinylacetat und weiteren Vinylestern wie Vinyl Laurat oder Vinylestern von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 13 C-Atomen und Ethylen; sowie Gemische aus Vinylchlorid, Ethylen und Vinylester, beispielsweise Vinyl Laurat.

Die Monomerauswahl bzw. die Auswahl der Gewichtsanteile der Comonomere erfolgt dabei so, dass im Allgemeinen eine Glasübergangstemperatur T_g von -50°C bis $+50^\circ\text{C}$, vorzugsweise -20°C bis $+20^\circ\text{C}$ resultiert. Die Glasübergangstemperatur T_g der Polymerisate kann in bekannter Weise mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt werden. Die T_g kann auch mittels der Fox-Gleichung näherungsweise vorausberechnet werden. Nach Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, page 123 (1956) gilt: $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$, wobei x_n für den Massebruch (Gew.-%/100) des Monomeren n steht, und T_{gn} die Glasübergangstemperatur in Kelvin des Homopolymeren des Monomeren n ist. T_g -Werte für Homopolymerisate sind in Polymer Handbook 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1975) aufgeführt.

Die Herstellung der Polymerisate mittels radikalisch initiiert Polymerisation in wässrigem Medium erfolgt vorzugsweise nach dem Suspensionspolymerisationsverfahren und insbesondere nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren, vorzugsweise in Gegenwart von Schutzkolloiden und/oder Emulgatoren. Solche Verfahren sind an sich bekannt. Die Polymerisationstemperatur beträgt im allgemeinen 40°C bis 100°C , vorzugsweise 60°C bis

90°C. Bei der Polymerisation wird im Allgemeinen bei einem Druck von 5 bis 120 bar abs. gearbeitet.

Die Initiierung der Polymerisation erfolgt allgemein mit den
5 für die Emulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation
gebräuchlichen wasserlöslichen oder monomerlöslichen Initiato-
ren oder Redox-Initiator-Kombinationen. Beispiele für wasser-
lösliche Initiatoren sind die Natrium-, Kalium- und Ammonium-
salze der Peroxodischwefelsäure, Wasserstoffperoxid, t-Butyl-
10 peroxid, t-Butylhydroperoxid, Kaliumperoxodiphosphat, t-Butyl-
peroxopivalat, Cumolhydroperoxid, Isopropylbenzolmonohydroper-
oxid, Azobisisobutyronitril. Beispiele für monomerlösliche Ini-
tiatoren sind Dicetylperoxydicarbonat, Dicyclohexylperoxydicar-
bonat, Dibenzoylperoxid. Die genannten Initiatoren werden im
15 Allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf
das Gesamtgewicht der Monomere, eingesetzt. Als Redox-Initiato-
ren verwendet man allgemein Kombinationen aus den genannten
Initiatoren in Kombination mit Reduktionsmitteln. Geeignete Re-
duktionsmittel sind beispielsweise die Sulfite oder Bisulfite
20 der Alkalimetalle und von Ammonium, beispielsweise Natriumsul-
fit, die Derivate der Sulfoxylsäure wie Zink- oder Alkalifor-
maldehydsulfoxyrate, beispielsweise Natriumhydroxymethansulfi-
nat, und Ascorbinsäure. Die Reduktionsmittelmenge beträgt vor-
zugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht
25 der Monomere.

Zur Steuerung des Molekulargewichts können während der Poly-
merisation regelnde Substanzen eingesetzt werden. Falls Regler
eingesetzt werden, werden diese üblicherweise in Mengen zwi-
30 schen 0,01 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden
Monomeren, eingesetzt. Regler können allgemein separat oder
auch vorgemischt mit Reaktionskomponenten dosiert werden. Bei-
spiele solcher Substanzen sind n-Dodecylmercaptan, tert.-Dode-
cylmercaptan, Mercaptopropionsäure, Mercaptopropionsäuremethyl-
35 ester, Isopropanol und Acetaldehyd. Vorzugsweise werden keine
regelnden Substanzen verwendet.

- Geeignete Schutzkolloide sind beispielsweise teilverseifte Polyvinylalkohole; Polyvinylpyrrolidone; Polyvinylacetale; Polysaccharide in wasserlöslicher Form wie Stärken (Amylose und Amylopectin), Cellulosen und deren Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Derivate; Proteine wie Casein oder Caseinat, Sojaprotein, Gelatine; Ligninsulfonate; synthetische Polymere wie Poly(meth)acrylsäure, Copolymerisate von (Meth)acrylaten mit carboxylfunktionellen Comonomereinheiten, Poly(meth)acrylamid, Polyvinylsulfonsäuren und deren wasserlöslichen Copolymere; Melaminformaldehydsulfonate, Naphthalinformaldehydsulfonate, Styrolmaleinsäure- und Vinylethermaleinsäure-Copolymere. Bevorzugt werden teilverseifte oder vollverseifte Polyvinylalkohole.
- Die Schutzkolloide werden im Allgemeinen in einer Menge von insgesamt 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, bei der Polymerisation zugesetzt. Der Schutzkolloid-Anteil kann beispielsweise vollständig vorgelegt oder teilweise vorgelegt und teilweise zudosiert werden.
- Für die Polymerisation Emulgatoren sind anionische, kationische oder auch nichtionische Emulgatoren geeignet. Beispiele für anionische Tenside sind Alkylsulfate mit einer Kettenlänge von 8 bis 18 C-Atomen, Alkyl- oder Alkylarylethersulfate mit 8 bis 18 C-Atomen im hydrophoben Rest und bis zu 40 Ethylen- oder Propylenoxideinheiten, Alkyl- oder Alkylarylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen. Beispiele für nichtionische Tenside sind Alkylpolyglykoether oder Alkylarylpolyglykoether mit 8 bis 40 Ethylenoxid-Einheiten. Im Allgemeinen werden die Emulgatoren in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Monomermenge, verwendet.
- Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Polymerdispersionen mit geringen Restmonomergehalten in vorteilhafter Weise zugänglich. Dies ist insbesondere auch von Bedeutung, wenn die Polymerdispersionen anschließend in einem Sprühtrockner zu einem Pulver getrocknet werden, da hierbei aus der Trocknerabluft

Restmonomere aufwändig entfernt werden müssen, um Emissionsgrenzwerte einzuhalten.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Vinylester- und
5 Ethylen-Restmonomere auf technisch einfache, effiziente, energiesparende und damit wirtschaftliche Weise abgetrennt und in der Polymerisation wiederverwendet werden. Auf Rekomprimierungsschritte mit Verdichtern, insbesondere mit mehrstufigen Verdichtern, oder Temperierung von Vinylestern und Ethylen kann
10 hierbei verzichtet werden. Weitere Schritte zur Reinigung des Restgases können entfallen. Auf diese Weise können die Vinylester- und Ethylen-Restmonomere nahezu vollständig für die Polymerisation recycelt werden, so dass das Entsorgen von Restgas deutlich vereinfacht wird.

15 In Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt allgemein ein Aufkonzentrieren der Polymerdispersionen, beispielsweise um 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 bis 8 Gew.-%. Dadurch werden Dispersionen mit höherem Feststoffgehalt auf einfache
20 und effiziente Weise zugänglich. Andererseits kann zur Herstellung von Polymerdispersionen mit den üblichen Feststoffgehalten die Polymerisation bei geringeren Feststoffgehalten ausgeführt werden. Dadurch wird das Fouling während der Polymerisation reduziert und die Wärmeabfuhr aus dem Polymerisationsreaktor beschleunigt, was eine Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute erlaubt
25 und Reaktorstandzeiten zur Entfernung von Fouling reduziert.

Die folgenden Beispiele dienen der detaillierten Erläuterung der Erfindung und sind in keiner Weise als Einschränkung zu
30 verstehen.

Beispiel 1:

Folgende Polymerdispersion wurde dem Reaktor der Emulsionspolymerisation von Vinylacetat und Ethylen entnommen:
35 200 kg/h wässrige Polymerdispersion mit einem Restmonomergehalt von 3 Gew.-% Vinylacetatmonomer und 0,3 Gew.-% Ethylen (je

bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymerdispersion) bei einem Druck von 50 bar und einer Temperatur von 95°C.

Vergleichsbeispiel 1a:

- 5 Einstufige Entspannung der Polymerdispersion auf 1,0 bar:
Mit Hilfe eines Regelventils wurde der Massenstrom der Polymerdispersion auf einen Druck von 1,0 bar absolut entspannt.
Dadurch gingen 0,293 Gew.-% Ethylen in die Gasphase über, und 70 ppm Ethylen verblieben in der Dispersion. Insgesamt wurde
10 ein Abgasstrom von 2,5 kg/h freigesetzt. Dieser wurde zur Rückgewinnung von > 90% des Ethylens entsprechend dem in DE10253043 beschriebenen Verfahren auf 3 bar verdichtet, unter Einsatz eines gekühlten Flüssigringverdichters mit einer elektrischen Leistung von 2 kW.
- 15 Anschließend wurde die Polymerdispersion für 1 Stunde unter Zugabe von Initiator nachpolymerisiert.
Die so erhaltene Polymerdispersion enthielt 100 ppm Vinylacetat und 35 ppm Ethylen.
- 20 Vergleichsbeispiel 1b:
Einstufige Entspannung der Polymerdispersion auf 0,2 bar:
Mit Hilfe eines Regelventils wurde der Massenstrom der Polymerdispersion auf einen Druck von 0,2 bar absolut entspannt.
Dadurch gingen 0,2998 Gew.-% Ethylen in die Gasphase über und 2
25 ppm Ethylen verblieben in der Dispersion. Insgesamt wurde ein Abgasstrom von 13 kg/h freigesetzt. Dieser wurde zur Rückgewinnung von > 90% des Ethylens entsprechend dem in DE10253043 beschriebenen Verfahren auf 3 bar verdichtet, unter Einsatz eines gekühlten Flüssigringverdichters mit einer elektrischen Leistung
30 von 50 kW.
- Anschließend wurde die Polymerdispersion für 1 Stunde unter Zugabe der gleichen Menge Initiator wie in Vergleichsbeispiel 1a nachpolymerisiert.
Die so erhaltene Polymerdispersion enthielt 30 ppm Vinylacetat
35 und 1 ppm Ethylen.

Beispiel 1c:

Zweistufige Entspannung der Polymerdispersion bei 3 bar und 0,2 bar:

Mit Hilfe eines Regelventils wurde der Massenstrom der Polymerdispersion zunächst auf einen Druck von 3 bar absolut ent-

5 spannt. Dadurch gingen 0,22 Gew.-% Ethylen in die Gasphase über und 700 ppm Ethylen verblieben in der Dispersion. Das so ausgetriebene Ethylen wurde ohne weitere Verdichtung in dem Vinylacetat-Feed eingelöst, der dann in den Polymerisationsreak-

10 tor eingebracht wurde.

In einem zweiten Schritt wurde die verbliebene Dispersion nun auf 0,2 bar entspannt. Dabei gingen weitere 698 ppm Ethylen in die Gasphase über und nur 2 ppm Ethylen verblieben in der Dispersion. Von den 700 ppm werden bei der Kondensation des VAM

15 650 ppm wieder eingelöst, so dass nur 50 ppm ins Abgas abgegeben werden.

Anschließend wurde die Polymerdispersion für 1 Stunde unter Zugabe der gleichen Menge Initiator wie in Vergleichsbeispiel 1a nachpolymerisiert.

20 Die so erhaltene Polymerdispersion enthielt 30 ppm Vinylacetat und 1 ppm Ethylen.

Tabelle: Übersicht über die (Vergleichs)Beispiele 1a-c:

	Vergleichs- beispiel 1a	Vergleichs- beispiel 1b	Beispiel 1c
Druck der Entspannung	1 bar	0,2 bar	1.Schritt: 3 bar; 2.Schritt: 0,2 bar
Ethylen- Rückgewinnung	> 90%	> 90%	> 90%
elektrischer Energieeinsatz [W / kg Dispersion]	10	250	0
Restethylen im Produkt	30 ppm	1 ppm	1 ppm
Restvinylacetat im Produkt	100 ppm	30 ppm	30 ppm

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisaten mittels radikalisch initiiert Polymerisation
5 von Vinylestern, Ethylen und gegebenenfalls weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren in wässrigem Medium bei einem Druck von 5 bis 120 bar abs., dadurch gekennzeichnet, dass
 - a) Polymerisationsgemisch auf einen Druck von 1 bis 15 bar
10 abs. entspannt wird, wobei eine Ethylen enthaltende Gasphase und eine Vinylester und Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisate enthaltende wässrige Phase erhalten wird,
 - b) die Ethylen enthaltende Gasphase aus Stufe a) abgetrennt, anschließend in Vinylester aufgenommen und das so
15 erhaltene Gemisch in der radikalisch initiierten Polymerisation von Vinylestern, Ethylen und gegebenenfalls weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren eingesetzt wird und
 - c) die wässrige Phase aus Stufe a) auf einen Druck von 0,1
20 bis 0,5 bar abs. entspannt wird, wobei sich eine Vinylester und Wasser enthaltende Gasphase bildet, die abgetrennt, anschließend kondensiert und dann in der radikalisch initiierten Polymerisation von Vinylestern, Ethylen und gegebenenfalls weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren eingesetzt wird.
25
2. Verfahren zur Herstellung von Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
30 die Ethylen enthaltende Gasphase der Stufe a) ≥ 75 Gew.-% Ethylen enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht des im Polymerisationsgemisch der Stufe a) enthaltenen Ethylens.
3. Verfahren zur Herstellung von Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisaten nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasphase der Stufe a) ≤ 20 Gew.-% an Vinylester enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht der im Polymerisationsgemisch der Stufe a) enthaltenen Vinylester.
35

4. Verfahren zur Herstellung von Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisaten nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Entspannen in Stufe a) und/oder Stufe c) adiabatisch durchgeführt wird.
- 5
5. Verfahren zur Herstellung von Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisaten nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die sich in Stufe c) bildende Vinylester und Wasser enthaltende Gasphase eine Temperatur von 50°C bis kleiner
- 10 80°C hat.
6. Verfahren zur Herstellung von Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisaten nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensation in Stufe c) bei einer Temperatur von
- 15 0°C bis 15°C durchgeführt wird.
7. Verfahren zur Herstellung von Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisaten nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensation in Stufe c) zweistufig durchgeführt
- 20 wird und
die erste Stufe bei einer Temperatur von 15°C bis 40°C und
die zweite Stufe bei einer Temperatur von 0°C bis kleiner
15°C erfolgt.
- 25 8. Verfahren zur Herstellung von Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisaten nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Kondensat der Stufe c) 25 bis 75 Gew.-% Vinylester enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kondensats der Stufe c).
- 30
9. Verfahren zur Herstellung von Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisaten nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Kondensat der Stufe c) 25 bis 75 Gew.-% Vinylester enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht der Vinylester,
- 35 die in der Vinylester und Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisate enthaltenden wässrigen Phase der Stufe a) enthalten waren.

10. Verfahren zur Herstellung von Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisaten nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der wässrigen Phase aus Stufe a) in Stufe c) Energie zugeführt wird und das Kondensat der Stufe c) 50 bis 100 Gew.-% Vinylester enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht der Vinylester, die in der Vinylester und Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisate enthaltenden wässrigen Phase der Stufe a) enthalten waren.
- 10 11. Verfahren zur Herstellung von Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisaten nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Phase aus Stufe a) und/oder die wässrige Phase aus Stufe c) einem Nachpolymerisieren oder Strippen unterzogen werden.
- 15