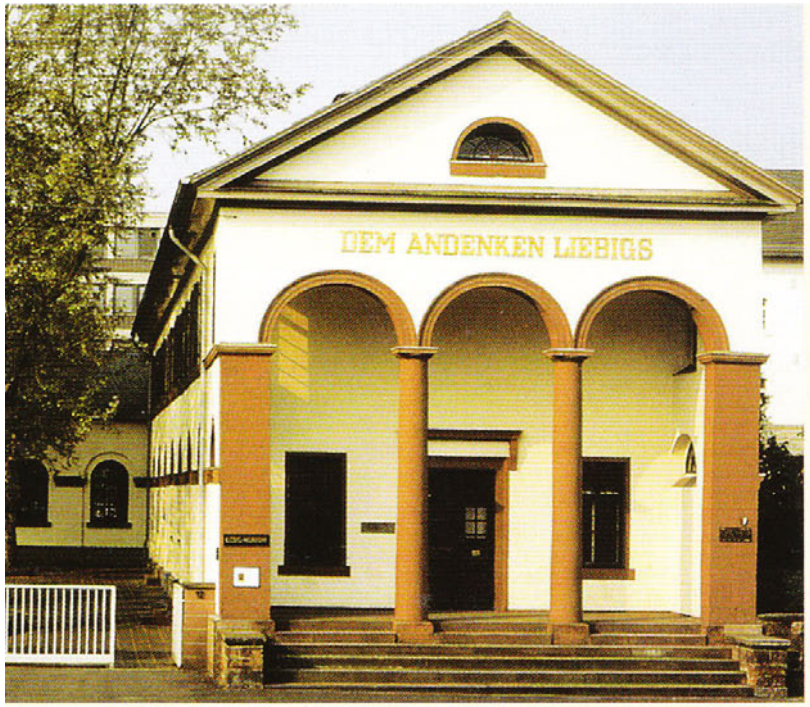
100 Jahre PVC

Dietrich Braun
Deutsches Kunststoff-Institut
64289 Darmstadt


DEM ANDENKEN LIEBIGS

Henri Victor Regnault

Geb. 21. Juli 1810 in Aachen

Gest. 19. Januar 1878 in Anteuil

Stellte 1835 in Liebigs Laboratorium in Gießen Vinylchlorid aus 1,2-Dichlorethan her

Ueber die Zusammensetzung des Chlorkohlenwasserstoffs (Oel des ölbildenden Gases);

von *V. Regnault.* *)

Das Oel der holländischen Chemiker ist der Gegenstand der Untersuchung einer grofsen Anzahl von Chemikern gewesen, und seine Zusammensetzung schien hauptsächlich durch die Analysen des Herrn Dumas vollkommen festgestellt zu seyn. Unterdessen hat Herr Liebig in der letzteren Zeit die nämliche Substanz untersucht und seine Resultate weichen von denen des Hrn. Dumas um etwas weniges ab, dies würde für die meisten Körper von geringem Belang seyn, allein für die Zusammensetzung des Oels ist dieser Unterschied um so wichtiger, da er zu einer Formel führt, die von der gewöhnlich angenommenen verschieden ist. In der Absicht, um diese Frage zu lösen, sind die folgenden Versuche unternommen worden.

Das Oel des ölbildenden Gases, das zu meinen Versuchen diente, war auf die gewöhnliche Weise erhalten worden, indem man gleichzeitig in einen grofsen Ballon ölbildendes Gas und Chlorgas, beide in feuchtem Zustande, treten liefs.

Das ölbildende Gas wurde durch Erhitzen von 1 Theil Alkohol mit 6 Th. concentrirter Schwefelsäure erhalten. Das

---

*) Ich habe Herrn Regnault einen [illegible]

*) Ich habe Herrn Regnault, einen der ausgezeichnetsten Eleven der polytechnischen Schule und der Ecole des Mines in Paris, während seines mehrmonatlichen Aufenthaltes in Giefsen, veranlafst, die vorstehende Untersuchung aufzunehmen; einige Versuche, die ich früher gemacht hatte, gaben den Ausgangspunkt dazu ab. Es ist im Interesse der Wissenschaft sehr zu wünschen, dafs seine künftige Bestimmung Herrn Regnault der Chemie, zu welcher er ein entschiedenes Talent besitzt, nicht entfremden möge.

Meilensteine der PVC-Geschichte

1835 Liebig und Regnault erhalten Vinylchlorid aus Dichlorethylen

1878 E. Baumann beobachtet die durch Licht ausgelöste Polymerisation von Vinylchlorid

1912 E. Zacharias und F. Klatte erhalten Vinylchlorid durch Addition von HCl an Acetylen. DRP 278249, Griesheim-Elektron

1913 Klatte polymerisiert Vinylchlorid mit Licht oder peroxidischen Verbindungen und beschreibt PVC als eine „auf Hornersatz, Filme, Kunstfäden, Lacke und dgl. verarbeitbare plastische Masse“ (DRP 281877)

Fritz Klatte (1880 – 1934)

Polymerisierte Vinylchlorid mit Licht oder anorganischen und auch schon mit organischen Perverbindungen zu einer „auf Hornersatz, Filme, Kunstfäden, Lacke und dergl. verarbeitbaren plastischen Masse“

DRP. 218877 (1913)

Griesheim Elektron

KAISERLICHES PATENTAMT.

AUSGEGEBEN DEN 4. FEBRUAR 1915.

PATENTSCHRIFT

— № 281877 —

KLASSE 39 *b*. GRUPPE 1.

CHEMISCHE FABRIK GRIESHEIM-ELEKTRON IN FRANKFURT A. M.

Verfahren zur Herstellung einer auf Hornersatz, Films, Kunstfäden, Lacke u. dgl. verarbeitbaren plastischen Masse.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 4. Juli 1913 ab.

PATENT – ANSPRUCH :

Verfahren zur Herstellung einer auf Hornersatz, Films, Kunstfäden, Lacke u. dgl. verarbeitbaren plastischen Masse, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisationsprodukte von Halogenvinyl mit oder ohne Zusatzstoffe zunächst erweicht oder in Lösung bringt und sodann wieder in die feste Form zurückverwandelt.

Protokoll Nr. 1o über die Aufsichtsrats-Sitzung
vom 19.April 1911

Personalien Ad.5, a.,
Folgende Vergütungen für 191o an wissenschaftliche Chemiker und sonstige Beamte werden festgesetzt:
Für Mainthal: Dr. Klatte M 5oo.-

Protokoll Nr. 19 über die Aufsichtsrats-Sitzung
vom 23.4.1912

Folgende Vergütungen für 1911 an wissenschaftliche Chemiker und sonstige Beamte werden festgesetzt:
Für Mainthal: Dr. Klatte M 1.ooo.-

Protokoll Nr. 21 über die Aufsichtsrats-Sitzung
vom 4. Juli 1912

Backelit Herr Geheimrat Andreae macht Mitteilungen über die Herstellung von Backelit, das demnächst auch in dünnflüssigem Zustand zur inneren Verkleidung von Zinnbüchsen Verwendung finden soll und regt Versuchsarbeiten bei uns nach der gleichen Richtung hin an.

Protokoll Nr. 25 vom 22.4.1913

Dr. Klatte im Laboratorium von Werk Mainthal ab 1.6.13 zu M 4.4oo.- und M. 4oo.- jährlicher Zulage, wozu noch eine Gratifikation vonM 1.5oo.- in Aussicht zu nehmen ist.

Protokoll Nr. 28 vom 25.9.1913

Celluloid-Ersatz
Herr Dir.Dr. Eickemeyer legt Muster eines von Herrn Dr.Klatte erfundenen Ersatzstoffes für Celluloid vor, der nicht explosionsfähig ist und sich billiger stellt als Celluloid. Die Sache muß noch weiter verfolgt und geklärt werden.

REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT

№ 579048

KLASSE 39b GRUPPE 402

I 34662 IVa/39b

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 1. Juni 1933

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt a. M.*)

Verfahren zur Darstellung von Kunstmassen aus Vinylhalogeniden

Patentiert im Deutschen Reiche vom 15. Juni 1928 ab

Ein Verfahren, um aus Vinylhalogeniden Polymerisationsprodukte herzustellen, welche technischen Wert besitzen, ist bisher nicht bekanntgeworden.

ten mit kurzwellig lymerisate konnten des bei gewöhnlich gen oder doch leic nids in einem Qua einer Quarzlampe o Druck erhalten we technisch nicht dur

Es wurde nun ge sation der Vinyll wenn man sie in langsam ansteigen Druck erhitzt, und daß man z. B. Vin allmählich höher er wirkt die vorherige sungsmittel, sei, es Benzol, Chlorofor einem, welches sich sation beteiligt, w oder Styrol. Arbe mittel oder in eine chem sich das Pol Alkohol, so scheid Kuchen ab, arbeite schen Lösungsmitte merisat löslich ist, wie Äthylenchlorid, so erhält man homogene, glasklare Massen von hoher Elastizität und Widerstandsfähigkeit. Sie lassen sich, nachdem sie von flüchtigen asserdampf- ng im Va- auchsgegen- ähnlich wie n die Poly- rm vor sich at die gege- der flüchti- ndig, so be- t. der Form n der Menge ab. Da das eichen läßt, iebige Form tenen festen rverarbeiten usw. Man icht nur für Stoffen, seien e oder Füll- rbeiten. Die organischen daher sehr Einwirkung; tteln löslich, stoffen, Ke- Äthern und Estern, vorzugsweise in Gemischen von Lö-

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Darstellung von Kunstmassen aus Vinylhalogeniden, dadurch gekennzeichnet, daß man reine Vinylhalogenide mit oder ohne Zusatz organischer Lösungsmittel bei langsam ansteigender Temperatur, die 100° zweckmäßig nicht überschreitet, in Gegenwart oder Abwesenheit katalytisch wirkender Stoffe mit oder ohne Einwirkung von chemisch wirksamen Strahlen der Druckpolymerisation unterwirft.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation von Vinylhalogeniden in Gegenwart von selbst an der Polymerisation teilnehmenden organischen Stoffen ausführt.

*) *Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:*

Dr. Arthur Voss und Dr. Ewald Dickhäuser in Frankfurt a. M.-Höchst.

1915 wird in Griesheim das Prinzip der Copolymerisation von Vinylchlorid entdeckt

1926 lässt Griesheim-Elektron die PVC-Patente fallen; damit wird das PVC-Gebiet frei

1928 Union Carbide und Du Pont copolymerisieren Vinylchlorid und Vinylacetat. Wiederaufnahme der PVC-Forschung bei IG Farben

1930 IG-Ludwigshafen copolymerisiert Vinylchlorid mit Vinylethern und Acrylestern. („Troluloid“)
Stabilisierung von PVC mit Alkalisalzen.
Fikentscher führt K-Wert für PVC ein.

1932 Chlorierung von PVC IG-Bitterfeld „PeCe“

1933 W.L. Semon beschreibt Phthalate und Phosphate als Weichmacher für PVC

1935 Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid (Wacker) - Beginn der PVC Produktion in Wolfen und Bitterfeld (600 t/a)

1936 Herstellung von PVC bei Union Carbide und Goodrich

1962 Massepolymerisation von Vinylchlorid durch St. Gobain und Pechiney, Rhone-Poulenc

1988 Gründung der Arbeitsgemeinschaft PVC und Umwelt

Meilensteine in der Geschichte der PVC-Stabilisierung

1930 Alkalisalze und organische Basen
1934 Erdalkalisalze als Stabilisatoren (Frazier Groff,Union Carbide)
1934 Bleisalze (Carbide & Carbon Chemicals)
1936 Dialkylzinnseifen (Carbide & Carbon Chemicals)
1947 Synergistische Kombinationen von Barium-, Cadmium-, Calcium- und Zink-Seifen
1952 Dibutylzinnthioglycolate (Eliot Weinberg, Metal & Thermit Corp.)

Verarbeitung von PVC (Beispiele)

1931 Pasten-PVC mit nichtflüchtigen Weichmachern für Kunstleder, Tapeten, Stiefel, PVC-Schaum

1934 Plastifizierung von Hart-PVC auf Kalandern für Folien und Bodenbeläge bei ca. 160 °C

1935 Extrusion von PVC zu Druckrohren, später Fensterprofile

1948 Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymere ersetzen Schellack-Schallplatte („Vinylplatte“ bis etwa 1983 (Polycarbonat-CD))

PVC-Bodenbelag
Eingangshalle
Hauptverwaltung
Henkel Düsseldorf
1937

Bild 6. Schallplatte aus PVC, um 1955

(Foto: KMV)

PVC in der öffentlichen Diskussion

PVC bei der Müllverbrennung

- **Chlorwasserstoffabspaltung**
- **Korrosion**
- **Dioxine und Furane („Seveso-Gifte“)**

Monomerherstellung

- **Chlorchemie**
- **Kanzerogenität von Vinylchlorid**
- **Rest-Monomeres in PVC**

Stabilisierung mit metallhaltigen Stabilisatoren

Toxizität der Weichmacher, Ersatz durch TPE

Recycling (werkstofflich, rohstofflich)

Antwort 1988: Gründung der AgPU

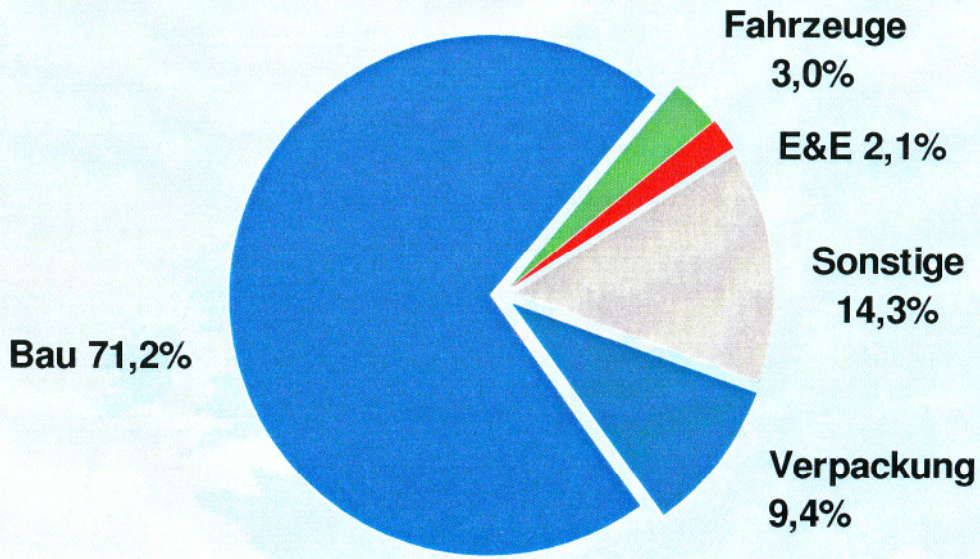
Herman Mark: Schlusswort
(Encyclopedia of PVC, 1986)

Old soldiers never die
they just fade away

Old plastics never die
they hang on and stay

Europa (WE + CE)
Verbrauch Polyvinylchlorid (PVC) 2008

PlasticsEurope
Association of Plastics Manufacturers



5,92 Mio. t

* EU27+N, CH inkl. Sonst. Kunststoffe (~6 Mio t)

- **Bau** ist mit - deutlichem Abstand - größter Einsatzbereich, gefolgt vom Verpackung
- **Sonstige:** Haushaltswaren, Möbel, Landwirtschaft, Medizin, Spielwaren etc.
- Keine signifikante Veränderung über die letzten Jahre

Ausgewählte Literatur zur PVC-Geschichte

Dr. Klattes Pionierpatente. Dokumente aus Hoechster Archiven, 10; Hrsg. Farbwerke Hoechst AG 1965

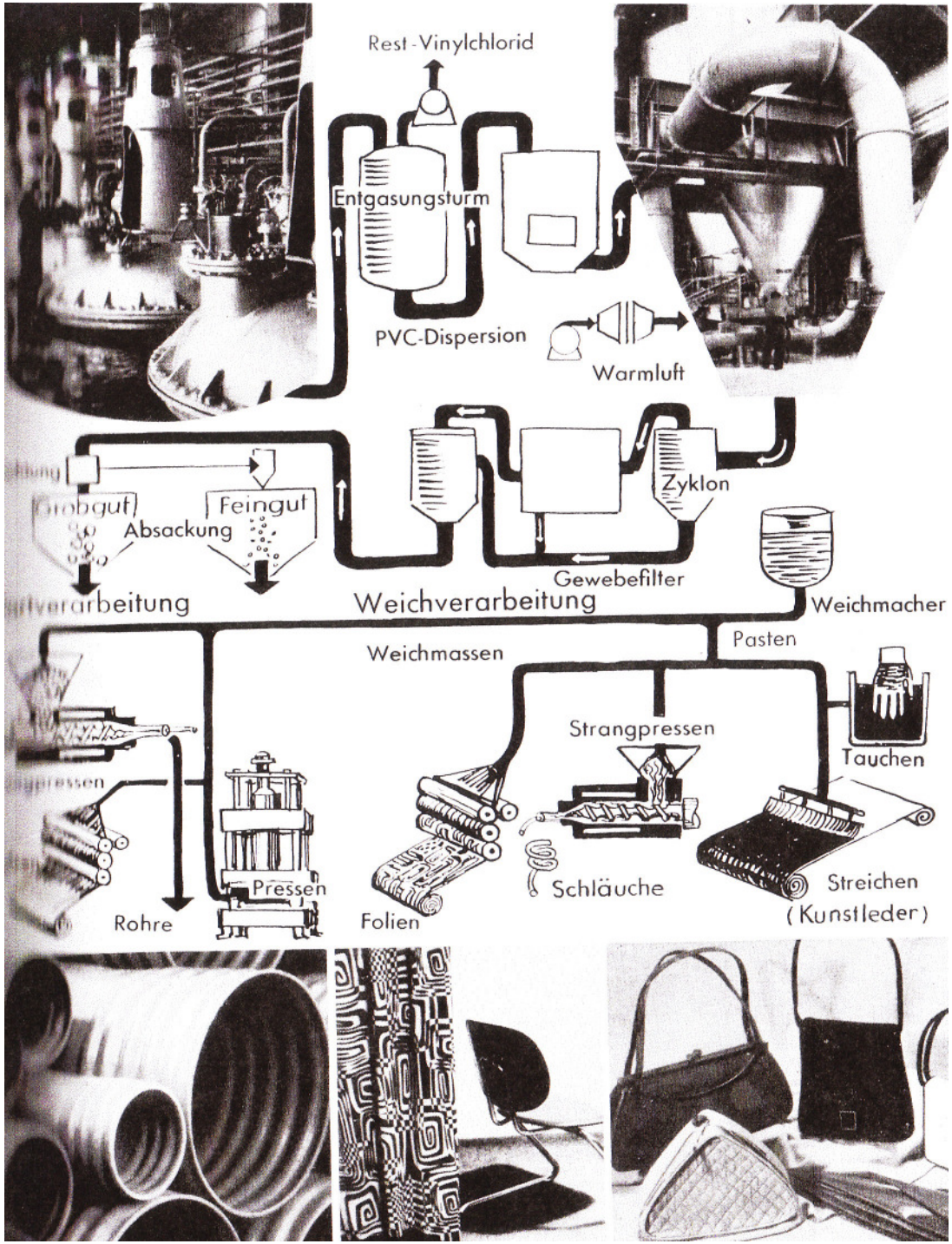
M. Kaufman, The History of PVC, Maclaren and Sons, London 1969

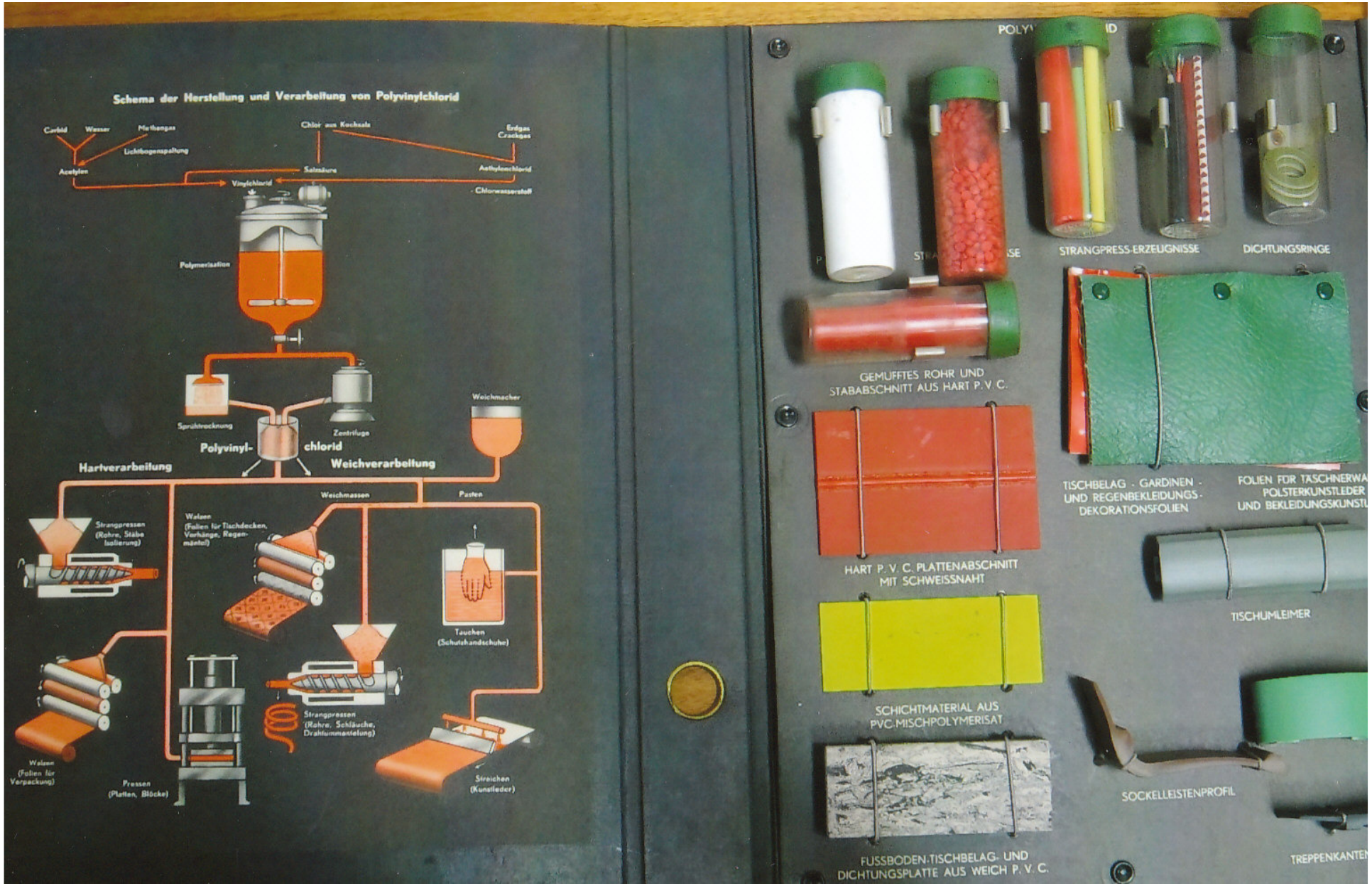
G. W. Becker, H.K. Felger, D. Braun, Kunststoff-Handbuch 2/1 und 2/2 (1986), Hanser

D. Braun, PVC – Origin, Growth, and Future, Vinyl Additive Techn. 7 (2001) 168 – 176

D. Braun, Poly(vinyl chloride) on the way from the 19th Century to the 21th Century, J. Polymer Sci., Part A, 42 (2004) 578 - 586

D. Braun, Polyvinylchlorid – ein Kunststoff mit vielen Facetten, Kunststoffe 7/2010, 30 – 33


Rest-Vinylchlorid
Entgasungsturm
PVC-Dispersion
Warmluft
Zyklon
Grobgut
Feingut
Absackung
Gewebefilter
Weichverarbeitung
Weichmacher
Pasten
Weichmassen
Strangpressen
Tauchen
Pressen
Rohre
Folien
Schläuche
Streichen
(Kunstleder)


Schema der Herstellung und Verarbeitung von Polyvinylchlorid
Carbid
Wasser
Methangas
Lichtbogenspaltung
Acetylen
Chlor aus Kochsalz
Salzsäure
Vinylchlorid
Erdgas
Crackgas
Äthylenchlorid
Chlorwasserstoff
Polymerisation
Sprühtrocknung
Zentrifuge
Polyvinyl-
chlorid
Weichmacher
Hartverarbeitung
Weichverarbeitung
Weichmassen
Pasten
Strangpressen
(Rohre, Stäbe
Isolierung)
Walzen
(Folien für Tischdecken,
Vorhänge, Regen-
mäntel)
Tauchen
(Schutzhandschuhe)
Strangpressen
(Rohre, Schläuche,
Drahtummantelung)
Walzen
(Folien für
Verpackung)
Pressen
(Platten, Blöcke)
Streichen
(Kunstleder)
POLY
STRANGPRESS-ERZEUGNISSE
DICHTUNGSRINGE
GEMUFFTES ROHR UND
STABABSCHNITT AUS HART P. V. C.
TISCHBELAG - GARDINEN -
UND REGENBEKLEIDUNGS-
DEKORATIONSFOLIEN
FOLIEN FÜR TASCHNERWA
POLSTERKUNSTLEDER
UND BEKLEIDUNGSKUNSTL
HART P. V. C. PLATTENABSCHNITT
MIT SCHWEISSNAHT
TISCHUMLEIMER
SCHICHTMATERIAL AUS
PVC-MISCHPOLYMERISAT
SOCKELLEISTENPROFIL
FUSSBODEN-TISCHBELAG- UND
DICHTUNGSPLATTE AUS WEICH P. V. C.
TREPPENKANTEN