

(19) **DANMARK**



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT**

(11) **152508 B**

(21) Patentansøgning nr.: **3220/76**

(51) Int.Cl.⁴ **C 08 F 14/06**

(22) Indleveringsdag: **16 jul 1976**

(41) Alm. tilgængelig: **19 jan 1977**

(44) Fremlagt: **07 mar 1988**

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: **18 jul 1975 JP 50/87975**

(71) Ansøger: ***SHIN-ETSU CHEMICAL CO. LTD.; 6-1, Otemachi 2-chome; Chiyoda-ku; Tokyo, JP**

(72) Opfinder: **Shunichi *Koyanagi; JP, Toshidide *Shimizu; JP, Kenji *Fushimi; JP**

(74) Fuldmægtig: **Patentbureauet Magnus Jensens Eftf.**

(54) **Fremgangsmåde til polymerisation af vinylchlorid**

(56) Fremdragne publikationer

GB pat. nr. 1180363, 1169309, 1218155
US pat. nr. 3631009

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til polymerisation af vinylchlorid eller en monomerblanding med vinylchlorid som hovedbestanddel i en vandig suspension i en polymerisationsreaktor, idet polymerskorpeaflejring skal undgås på væggene og de øvrige overflader, som kommer i kontakt med monomer i en polymerisationsreaktor.

Til fremstilling af polyvinylchloridharpikser kendes der forskellige fremgangsmåder, herunder suspensionspolymerisation, emulsionspolymerisation, opløsningspolymerisation, gasfasepolymerisation og massepolymerisation. Imidlertid er ingen af den kendte tekniks metoder frie for problemer bestående i polymerskorpeaflejring på overfladerne i en polymerisationsreaktor under polymerisationen. Følgelig bliver overfladerne, som er i kontakt med monomer, indbefattet de indre vægge af reaktoren og overfladerne på en omrører i reaktoren, ifølge den kendte teknik normalt dækket med polymerskorpe under polymerisationen, hvilket medfører nedsat polymerudbytte og forringet kølekapacitet hos reaktoren. Endvidere er der tilbøjelighed til, at dele af den således aflejrede polymerskorpe løsnes fra overfladen og kommer ind i slutproduktet, hvis kvalitet forringes. Af alvorligere betydning er det endvidere, at rensning af polymerisationsreaktoren til fjernelse af polymerskorpe efter hver polymerisation ikke blot er meget arbejdskrævende, men også frembyder et alvorligt helbredsproblem for arbejderne på grund af giftigheden af den uomsatte monomer, som er absorberet i polymerskorpen.

Ifølge den kendte teknik har man endvidere foreslået forebyggelse af polymerskorpeaflejring på de indre vægge og andre overflader i en polymerisationsreaktor ved overtrækning af overfladerne før hver polymerisation med en forbindelse, som vælges blandt polære organiske forbindelser såsom aminforbindelser, quinonforbindelser og aldehydforbindelser, organiske farvestoffer og pigmenter (USA patentskrift 3.669.946). Denne metode er imidlertid ufordelagtig på grund af den besværlige tørring efter en sådan overtrækning og den nedsatte produktivitet af polymerisationsreaktoren på grund af den forholdsvis lange tid, som med-

går til overtrækningen mellem to polymerproduktioner, og på grund af den forurening af omgivelserne og de helbredsproblemer, som forårsages af de organiske opløsningsmidler, som benyttes i store mængder tillige med overtræksforbindelserne.

Formålet med opfindelsen er at anvise en hidtil ukendt fremgangsmåde uden de ovennævnte problemer til effektiv forebyggelse af polymerskorpeaflejring på væggene og andre overflader i polymerisationsreaktoren ved polymerisation af vinylchlorid i vandig suspension med meget høj produktionseffektivitet.

Fremgangsmåden til polymerisation af vinylchlorid eller en monomerblanding af vinylchlorid som hovedbestanddel og en eller flere copolymeriserbare monomere ifølge opfindelsen er ejendommelig ved tilsætning til en polymerisationsblanding af mindst ét iodsalt af alkalimetaller eller jordalkalimetaller.

Det gennem opfindelsen opnåede tekniske fremskridt belyses gennem eksemplerne nedenfor på følgende måde: Jo større antallet af "fiskeøjne" (se nedenfor) er, desto dårligere er produktet, og jo større skorpeaflejringen er, desto mere ufordelagtig bliver fremgangsmåden. Et godt eksempel fremgår af forsøg nr. 1 i Tabel I nedenfor, hvor mængden af skorpeaflejring er 1100 g/m^2 , og antallet af "fiskeøjne" er 66 uden tilsætningen ifølge opfindelsen. Et andet godt eksempel er forsøg nr. 35 i Tabel II, hvor mængden af aflejring er 1400 g/m^2 uden tilsætning.

Forebyggelsen af polymerskorpeaflejring efter den angivne fremgangsmåde kan ifølge opfindelsen yderligere forøges ved, at man overtrækker de forskellige overflader, som kommer i kontakt med monomer, med en polær organisk forbindelse eller et organisk farvestof.

De additiver, som skal indbefattes i polymerisationsblandingen efter fremgangsmåden ifølge opfindelsen, vælges som nævnt blandt iodsalte af alkali- eller jordalkalimetaller, såsom natriumiodid, kaliumiodid, calciumiodid og magnesiumiodid.

De polære organiske forbindelser, som kan benyttes til overtrækning af de forskellige overflader, som kommer i kontakt med monomer i polymerisationsreaktoren i forbindelse med tilsætningen af ovennævnte additiver til polymerisationsblandingen, er organiske forbindelser med et eller
5 flere atomer eller grupper med uparrede elektroner såsom oxygen-, nitrogen- og svovlatomer i deres molekyler. Illustrerende eksempler på polære organiske forbindelser er nitrogenholdige organiske forbindelser, som vælges blandt dem med azo-, nitro-, nitroso- eller azomethingrupper eller
10 azinringe og aminforbindelser såsom azomethan, azobenzen, nitrobenzen, nitrosobenzen, monoaminomononitroazobenzen, pyrazin, pyridin, thiaziner, oxaziner (f.eks. morpholin), anilin, benzalanilin, ethylendiamintetraeddikesyre, α -naphthylamin, ethanolamin, diethanolamin, triethanolamin, vitamin B₂ (dvs. nikotinsyreamid) og chlorophyl, svovlholdige
15 organiske forbindelser, som vælges blandt dem med thiocarbonyl- eller mercaptogrupper eller thioetherbinding såsom thioglycolsyre, thiourinstof, thiocarbanilsyre, thiocarbaminsyre, thiobenzoesyre, thioethere og mercaptaner, oxygenholdige organiske forbindelser, som vælges blandt quino-
20 ner, såsom p-benzoquinon, ketoner såsom acetophenon og benzophenon, aldehyder såsom acetaldehyd og benzaldehyd, alkoholer med mere end 5 carbonatomer såsom cetylalkohol, octylalkohol og benzylalkohol og carboxylsyrer med mere end 5
25 carbonatomer såsom stearinsyre og naphthoesyrer og aliphatiske og alicykliske polyenforbindelser med konjugerede dobbeltbindinger såsom vitamin A₁, vitamin A₂ og α -, β - og γ -carotiner.

De organiske farvestoffer, som også egner sig til over-
30 trækning af overfladerne, er f.eks. methylenblåt, nigrosin-sort, nigrosinbase, oliesort, spritsort, anilinsort, fluorescin, monoazo- og polyazofarvestoffer såsom amaranth, metalholdige azofarvestoffer, naphtholfarvestoffer hørende til azolignende eller inaktive azofarvestoffer, disperge-
35 rede azofarvestoffer, anthraquinonfarvestoffer såsom anthraquinonsyrefarvestoffer, anthraquinonkypefarvestoffer, anthron-

kypefarvestoffer, alizarinfarvestoffer såsom alizarin og dispergerede anthraquinonfarvestoffer, indigoide farvestoffer såsom Brilliant Indigo B, Threne Red Violet RH og Threne Printing Black B, sulfidfarvestoffer såsom svovlblåt FBB
5 og svovlsort B, phthalocyaninfarvestoffer såsom kobberphthalocyanin og metalfrie phthalocyaninforbindelser, diphenylmethan- og triphenylmethanfarvestoffer, nitrofarvestoffer, nitrosofarvestoffer, thiazolfarvestoffer, xanthenfarvestoffer, acridinfarvestoffer, azinfarvestoffer, oxazin-
10 farvestoffer, thiazinfarvestoffer, benzoquinon- og naphthoquinonfarvestoffer, cyaninfarvestoffer og beslægtede forbindelser af organiske farvestoffer såsom komplekser eller blandinger af tjære og beg samt visse vandopløselige organiske farvestoffer.

15 De sidstnævnte vandopløselige organiske farvestoffer omfatter alkalimetalsalte af sulfonsyrer såsom Direct Brilliant Yellow G (direktefarvestof), Acid Light Yellow 2G (syrefarvestof), Levafix Yellow 4G (reaktionsfarvestof), Procion Brilliant Orange G (reaktionsfarvestof), Direct
20 Fast Scarlet GS (direktefarvestof), Direct Bordeaux NS (direktefarvestof), Brilliant Scarlet 3R (syrefarvestof), Acid Alizarin Red B (syrebejdsefarvestof) Direct Turkish Blue GL (direktefarvestof), Cibacron Blue 3G (reaktionsfarvestof), Blankophor B (syrefarvestof), nigrosin (syrefarvestof) og Sirius Gray G (direktefarvestof), alkalimetalsalte af carboxylsyrer såsom Chrysamin G (direktefarvestof), Direct Fast Yellow GG (direktefarvestof), Chrome Yellow G (syrebejdsefarvestof), Chrome Yellow ME (syrebejdsefarvestof) og eosin G (syrefarvestof), kvaternære ammoniumsalte
25 såsom Basic Flavin 8G (basefarvestof), Astrazon Yellow 3G (basefarvestof), Rhodamin 6GCP (basefarvestof), Safranin T (basefarvestof), Rhodamin B (basefarvestof) og Daitophor AN (basefarvestof) og hydrochlorider såsom Auramin Conc (basefarvestof), Chrysoidin (basefarvestof) og Bismarck Brown BG
30 (basefarvestof).

Blandt ovennævnte organiske farvestoffer og beslægtede forbindelser er de foretrukne alizarin, nigrosinbase, methylenblåt, fluorescin eller amaranth.

Ved udførelsen af fremgangsmåden ifølge opfindelsen sættes additivet eller additiverne i sig selv til polymerisationsblandingen eller om fornødent som en opløsning eller dispersion i et opløsningsmiddel eller en blanding af
5 opløsningsmidler. De til formålet egnede opløsningsmidler er ikke afgrænset på nogen bestemt måde, men kan være vand, alkoholer, estere, ketoner, carbonhydrider eller chlorerede carbonhydrider.

Den mængde additiv eller additiver, som skal sættes
10 til polymerisationsblandingen, bør være mindst 3 dele pr. million efter vægt på basis af vægten af monomer eller monomere. Enhver mængde over 5000 dele pr. million efter vægt medfører forskellige uønskede effekter ved polymerisationsprocessen samt på kvaliteten af polymerprodukterne. Følgelig foretrækkes det, at mængden af additiv eller additiver
15 ligger i området fra 3 til 5000 dele pr. million eller fortrinsvis fra 10 til 1000 dele pr. million efter vægt på basis af monomer eller monomere. Additiverne sættes fortrinsvis til polymerisationsblandingen før starten af polymeri-
20 sationen. Det er imidlertid valgfrit at benytte dem under polymerisationen.

Ved påføringen af det polære organiske opløsningsmiddel eller organiske farvestof til overtrækning af de vægge eller andre overflader, som kommer i kontakt med monomer i
25 polymerisationsbeholderen, opløses eller dispergeres endvidere overtræksforbindelserne i forvejen i et opløsningsmiddel eller en blanding af opløsningsmidler. De overtrukne overflader tørres ved hjælp af luft eller varm luft ved 60-70°C. Når to eller flere overtræk fremstilles med
30 de samme eller forskellige overtræksforbindelser på overfladerne, udføres en sådan varmlufttørring fortrinsvis efter anbringelsen af hvert overtræk.

De egnede opløsningsmidler til opløsning eller dispergering af de organiske forbindelser eller farvestoffer til
35 overtrækning af overfladerne er f.eks. ethere såsom tetrahydrofuran og diisopropylether, alkoholer såsom methanol, ethanol og propanol, estere såsom methylacetat og ethyl-

acetat, ketoner såsom acetone og methylethylketon, carbonhydrider såsom benzen, toluen, xylene og hexan, chlorerede carbonhydrider såsom methylenchlorid, carbontetrachlorid og trichlorethylen og aprotiske opløsningsmidler såsom
5 dimethylformamid, dimethylacetamid og dimethylsulfoxid.

Mængden af overtræksforbindelser på overfladerne er mindst 0,0001 g eller fortrinsvis mellem 0,005 og 1,0 g pr. m² overtrukket areal, så at der kan opnås en fuld effekt til yderligere forøgelse af forebyggelse af polymer-
10 skorpeaflejring.

Tilsætningen af additiverne til polymerisationsblandingen uden den yderligere procedure med overtrækning af overfladerne er tilstrækkelig effektiv til forebyggelse af polymerskorpeaflejring i de fleste tilfælde, og fordelene
15 består i, at der ikke er nogen mulighed for forurening, da overfladeovertrukket udelades, hvor der benyttes organiske opløsningsmidler, ligesom effektiviteten af produktionen af polyvinylchloridharpiks forbedres meget, da den tidskrævende overtræksprocedure udelades.

Ovennævnte effekt til forebyggelse af polymerskorpeaflejring kan yderligere forøges ved anvendelse af teknikken ved overtrækning af de forskellige overflader. I dette tilfælde kan den mængde additiv eller additiver, som skal sættes til polymerisationsblandingen, reduceres betydeligt,
25 når de indre vægge og øvrige overflader i polymerisationsreaktoren først er blevet overtrukket med overtræksforbindelsen, og et uventet stort antal polymerisationsforløb kan foretages kontinuerligt uden polymerskorpeaflejring som følge af synergismen af additiverne og overtrækkene.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er effektiv ved polymerisation af vinylchlorid i vandig suspension. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen forhindrer ikke anvendelse af andre hjælpeadditiver indføjet i polymerisationsblandingen. De kan være polymerisationsinitiatorer, suspensionsmidler, emulsions-
35 midler og undertiden kædeoverføringsmidler. Frem-

gangsmåden ifølge opfindelsen begrænses heller ikke af temperaturen af polymerisationen og graden af omrøring. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen udviser udmærket virkning til forebyggelse af polymerskorpeaflejring ikke blot ved homopolymerisation af vinylchlorid, men også ved copolymerisation af vinylchlorid med en eller flere ethylenisk umættede monomere, som er copolymeriserbare med vinylchlorid, såsom vinylestere, vinylethere, acrylonitril, acryl- og methacrylsyre og deres estere, malein- og fumarsyre og deres estere eller maleinsyreanhydrid, aromatiske vinylmonomere, vinylhalogenider bortset fra vinylchlorid, vinylidenhalogenider og olefiner.

Nedenfor følger eksempler til illustration af fremgangsmåden ifølge opfindelsen. I eksemplerne er dele pr. million (ppm) på basis af vægten af monomer eller monomere. Varmestabiliteten af produktet og antallet af "fiskeøjne", som omtales i beskrivelsen af nogle af eksemplerne eller i tabellerne, bestemmes som følger:

Bestemmelse af produktets varmestabilitet

En blanding af 100 vægtdele polyvinylchloridharpiks, 1 vægtdel dibutyltinmaleat og 1 vægtdel stearinsyre blandes på en valsemølle ved 170°C i 10 minutter til dannelse af et 0,7 mm tykt ark. Arket opvarmes i en Geer-ovn ved 180°C, og tiden til mørkfarvning af arket noteres i minutter som et mål for varmestabiliteten af polyvinylchloridharpiksen.

Bestemmelse af "fiskeøjne"

En blanding af 100 vægtdele polyvinylchloridharpiks, 50 vægtdele dioctylphthalat, 1 vægtdel dibutylindilaurat, 1 vægtdel cetylalkohol, 0,25 vægtdele titandioxid og 0,05 vægtdele kønrøg blandes på en valsemølle ved 150°C i 7 minutter til dannelse af et 0,2 mm tykt ark. Antallet af "fiskeøjne" i arket tælles i gennemfaldende lys i et areal på 100 cm² af arket.

Eksempel 1

I en 1000 liter polymerisationsreaktor af rustfrit stål med en prelplade og en omrører med vinger af skovlbladtypen på 600 mm diameter indføres 200 kg vinylchlorid

- 8 -

500 kg afmineraliseret vand, 200 g delvis hydrolyseret polyvinylalkohol, 60 g azo-bis-dimethylvaleronitril og hvert af de forskellige additiver ifølge tabel I i den i samme tabel angivne mængde. Derpå foretages der polymerisation ved 57°C i 9 timer. Mængden af aflejret polymerskorpe, partikelstørrelsefordelingen af det fremkomne produkt og antallet af "fiskeøjne" i produktet bestemmes, og resultaterne fremgår af tabellen. Varmestabiliteten af harpiksen er 120 minutter i alle forsøg 1-8.

10

Tabel I

For-søg nr.	Additiv	Mængde p.p.m.	Skorpe g/m ²	Partikelstørrelsefordeling, %			"Fiskeøjne"
				*	**	***	
15	1 Intet	-	1100	100	78,6	2,8	66
	2 Natriumiodid	100	10	99,0	77,0	2,5	18
	3 Natriumiodid	1000	0	91,2	66,9	2,5	6
	4 Natriumiodid	2000	0	88,3	61,7	2,0	7
	5 Calciumiodid	100	5	100	67,1	1,8	10
20	6 Calciumiodid	500	0	100	65,5	2,0	5
	7 Calciumiodid	1000	0	100	69,2	2,2	8
	8 Calciumiodid	2000	0	100	71,8	2,2	3

* Passerer sigte med 24 masker pr. cm.

25 ** Passerer sigte med 40 masker pr. cm.

*** Passerer sigte med 80 masker pr. cm.

30 Eksempel 2

I en 500 liter glasforet polymerisationsreaktor indføres 8,5 kg vinylchlorid, 1,5 kg vinylacetat, 20 kg afmineraliseret vand, 10 g delvis hydrolyseret polyvinylalkohol, 3 g diisopropylperoxydicarbonat, 200 g trichlorethylen og

35

- 9 -

hvert af de i tabel II nedenfor angivne additiver i den i tabellen ligeledes angivne mængde. Efter 15 minutters indledende blanding udføres polymerisationen derefter ved 58°C i 12 timer. Mængden af polymerskorpeaflejring i hvert forsøg fremgår af tabellen. Harpikserne viser sig tilfredsstillende med hensyn til partikelstørrelsefordeling, varmel stabilitet og forekomst af "fiskeøjne".

<u>Tabel II</u>				
	<u>Forsøg nr.</u>	<u>Additiv</u>	<u>Mængde p.p.m.</u>	<u>Skorpe g/m²</u>
10	35	Intet	-	1400
	43	Kaliumiodid	100	6

15

20

Eksempel 3

Under anvendelse af samme polymerisationsreaktor som i eksempel 1 overtrækkes reaktorens indre vægge og overfladerne på omrøreren med en opløsning eller dispersion indeholdende 0,1% af hver af overtræksforbindelserne med opløsningsmidlerne som angivet i tabel III i en mængde på 0,05 g/m² som tørstof, og de overtrukne overflader tørres ved blæsning i varm luft ved 60°C i 70 minutter.

I den således overtrukne polymerisationsreaktor anbringes 200 kg vinylchloridmonomer, 500 kg afmineraliseret vand, 200 g delvis hydrolyseret polyvinylalkohol og 60 g azo-bis-dimethylvaleronitril med eller uden tilsætning af calciumiodid som angivet i tabel III. Der foretages polymerisation ved 57°C i 16 timer under omrøring med en

- 10 -

hastighed på 100 omdrejninger pr. minut for en charge efterfulgt af en yderligere eller flere charger. Efter den første og hver følgende charge undersøges de indre vægoverflader for mat udseende med det blotte øje eller polymerskorpeaflejring i en mængde over 1 g. Det matte udseende fortolkes som et forvarsel om uønsket polymerskorpeaflejring i løbet af den umiddelbart efterfølgende charge. Følgelig bestemmes antallet af charger, som kan behandles efter den første charge uden uønsket skorpeaflejring, i hvert forsøg. Resultaterne fremgår ligeledes af tabel III.

Tabel III

	<u>For-</u> <u>søg</u> <u>nr.</u>	<u>Overtræks-</u> <u>forbindelse</u>	<u>Opløsningsmiddel</u>	<u>Addi-</u> <u>tiv</u>	<u>Mængde</u> <u>p.p.m.</u>	<u>Antal</u> <u>charger</u>
15	53	Vitamin B ₂	Dimethylformamid	**	50	3
	54	β-carotin	Methanol	**	50	2
	55	Methylenblåt	Methanol	**	50	2
	56	Chlorophyl	Methanol	**	50	1
	57	Alizarin	Methanol	**	50	3
20	58	Nigrosinbase	Methanol/toluen*	**	50	23
	59	Vitamin B ₂	Dimethylformamid	**	25	2
	60	Vitamin B ₂	Dimethylformamid	**	5	1
	61	Vitamin B ₂	Dimethylformamid	Intet	-	0
	62	β-carotin	Methanol	Intet	-	0
25	63	Methylenblåt	Methanol	Intet	-	0
	64	Chlorofyl	Methanol	Intet	-	0
	65	Alizarin	Methanol	Intet	-	0
	66	Nigrosinbase	Methanol/toluen*	Intet	-	8
	67	Ingen	Intet	**	50	0

30

* Blandet opløsningsmiddel, 1:1 efter rumfang.

** Calciumiodid.

- 11 -

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde til polymerisation af vinylchlorid eller en monomerblanding indeholdende vinylchlorid som hovedbestanddel i en vandig suspension i en polymerisationsreaktor, k e n d e t e g n e t ved, at man sætter mindst
5 ét additiv, som vælges blandt iodsalte af alkalimetaller og jordalkalimetaller, til en polymerisationsblanding i reaktoren.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at alkalimetallerne er natrium eller kalium,
10 og at jordalkalimetallet er calcium.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at additivet er til stede i en mængde på 3-5.000 vægtdele pr. million på basis af vægten af vinylchlorid eller monomerblanding i polymerisationsblandingen.
- 15 4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at additivet sættes til polymerisationsblandingen før begyndelsen af polymerisationen.
5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at de overflader af polymerisationsreaktoren,
20 som kommer i kontakt med monomeren, overtrækkes med i det mindste enten en polær organisk forbindelse eller et organisk farvestof.
6. Fremgangsmåde ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at overtrukket er i en mængde på 0,005-1,0 g
25 pr. m² overtrukket overflade.
7. Fremgangsmåde ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at den polære organiske forbindelse er vitamin B₂, β-caroten eller chlorophyl.
8. Fremgangsmåde ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at det organiske farvestof er alizarin, nigrosinbase, methylenblåt, fluorescein eller amaranth.
- 30 9. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at iodsaltet er natriumiodid, kaliumiodid eller calciumiodid.