



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(51) Int Cl<sup>7</sup>

(11) 318952

C 08 F 14/06

(13) B1

### Patentstyret

---

(21)	Søknadsnr	19983430	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	1997.01.10 PCT/EP97/00164
(22)	Inng.dag	1998.07.24	(85)	Videreføringsdag	1998.07.24
(24)	Løpedag	1997.01.10	(30)	Prioritet	1996.01.25, BE, 9600070
(41)	Alm.tilgj	1998.09.24			
(45)	Meddelt	2005.05.30			
(73)	Innehaver	Solvay SA , 33, rue du Prince Albert, 1050 BRUSSEL, BE			
(72)	Oppfinner	Vincent Bodart, Rue Deneumoustier 27, B-5001 Namur, BE			
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS , Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, NO			

---

(54)	Benevnelse	<b>Fremgangsmåte for suspensjonspolymerisasjon av vinylklorid</b>
(56)	Anførte publikasjoner	GB-2022104 GB-2024224 US-3933776 US-3935243 US-3950375
(57)	Sammendrag	

Fremgangsmåte for polymerisasjon av vinylklorid i vandig suspensjon med bruk av dialkylperoksydikarbonater i oppløsning og en fremgangsmåte for fremstilling av en oppløsning av dialkylperoksydikarbonat.

Dialkylperoksydikarbonatene med korte alkylkjeder, foretrukket etyl- og diisopropylperoksydikarbonater, anvendes for polymerisasjon av vinylklorid i vandig suspensjon, i form av en oppløsning i et dialkylaikandikarboksyilat som er flytende og uoppløselig i vann. De foretrukne løsningsmidler er heksandikarboksylater (adipater) avledet fra adipinsyre og fra C<sub>6</sub>C<sub>10</sub>-alkanoler. Peroksydikarbonatkonsentrasjonen i de nevnte oppløsninger er generelt 15-40 vekt %. Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen frembringer vinylkloridpolymerer med forbedret kvalitet resulterende i formede gjenstander som fremviser markert færre «fiskeøyne».

Oppfinnelsen vedrører også en tottrinns fremgangsmåte for fremstilling av en oppløsning av dialkylperoksydikarbonater med korte alkylkjeder og som er særlig egnet for polymerisasjonen av vinylklorid i vandig suspensjon. I henhold til denne fremgangsmåte anvendes et uorganisk salt i fremstillingstrinnet for peroksydikarbonatet (første trinn) og dette peroksydikarbonat isoleres deretter ved ekstraksjon ved hjelp av et vannuoppløselig (andre trinn).

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for vandig suspensjonspolymerisasjon av vinylklorid ved bruk av dialkylperoksydikarbonater hvori alkylradikalene inneholder 2 eller 3 karbonatomer.

Det er kjent å anvende dialkylperoksydikarbonater for initiering av polymerisasjonen av vinylklorid i vandig suspensjon. Dialkylperoksydikarbonater med korte alkylkjeder, som f.eks. dietyl- og diisopropyl-peroksydikarbonater utgjør initiatorer som er særlig verdsatt på grunn av deres høye aktivitet ved de vanlige temperaturer for polymerisasjon av vinylklorid. De har imidlertid den ulempe at de er ustabile, med den følge at deres lagring i ren tilstand frembyr meget alvorlige faremomenter.

Med henblikk på å overvinne denne ulempe er det tidligere blitt foreslått å fremstille disse peroksydikarbonater i polymerisasjonsreaktoren («in situ») f.eks. ved å omsette alkylhaloformiat oppløst i vinylklorid med en peroksyforbindelse som f.eks. hydrogenperoksid oppløst i alkalisk vann. Denne fremgangsmåte for «in situ» fremstilling av initiatoren tillater ikke en automatisering av initiatortilførselen til polymerisasjonsreaktorene. I tillegg savner fremgangsmåten reproduserbarhet (manglende nøyaktighet vedrørende de mengder av initiatortilførselen som faktisk innføres i polymerisasjonen) og produksjonseffektivitet (behov for at den «in situ» syntese av initiatoren skal gå forut for hver polymerisasjonssyklus).

Det er også blitt foreslått å fremstille den mengde av dialkylperoksydikarbonat som nøyaktig behøves utenfor polymerisasjonsreaktoren («ex situ») og umiddelbart før polymerisasjonen.

Denne fremstilling gjennomføres ved å omsette et alkylhaloformiat med en peroksyforbindelse i nærvær av vann og av et ikke-vannblandbart flyktig løsningsmiddel som foretrukket har et kokepunkt under 100°C, som pentan eller heksan. Initiatoroppløsningen oppnådd på denne måte innføres så i sin helhet (organisk fase og vandig fase) i polymerisasjonsreaktoren som deretter fylles med henblikk på polymerisasjonen (britisk patent 1 484 675 i navnet Solvay & Cie). Denne fremgangsmåte tillater at initiatortilførselen til reaktorene kan automatiseres, men gjør det fremdeles nødvendig å fremstille den tilstrekkelig nøyaktige mengde av initiatortilførselen umiddelbart før polymerisasjonen. I tillegg tillater den (heller ikke) en forsinket innføring av dialkylperoksydikarbonatene, en metode som er fordelaktig, f.eks. for å forbedre de polymerisasjonskinetiske forhold. I tillegg, i likhet med den

ovennevnte fremgangsmåte for «in situ» fremstilling, vil den gi vinylkloridpolymerer som etter omdannelse resulterer i ferdigprodukter inneholdende mange «fiskeøyne».

Britisk patentansøking 2 022 104 og fransk patentansøking 2 352 839  
5 nevner fremgangsmåter for polymerisasjon av vinylklorid i vandig suspensjon med bruk av dialkylperoksydikarbonater med korte alkylkjeder i nærvær av henholdsvis et plastiseringsmiddel eller en høyere alkoholester av en disyre. De fremgangsmåter som er beskrevet i disse dokumenter tillater imidlertid ikke løsning av de problemer som er forbundet med ustabiliteten av dialkylperoksydikarbonat under lagring, den automatiserte initiatortilførsel til polymerisasjonsreaktorene og den forsinkede innføring i polymerisasjonsreaktoren av disse initiatorer.  
10

US-patentskrift 3 950 375 vedrører en kontinuerlig fremgangsmåte for fremstilling av rene dialkylperoksydikarbonater ved sentrifugering av den vandige reaksjonsfase.

15 US-patentskrift 3 377 373 beskriver en kontinuerlig fremgangsmåte for fremstilling av en diisopropylperoksydikarbonat-oppløsning i karbontetraklorid.

Fomålet for den foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe en fremgangsmåte for polymerisasjon av vinylklorid i vandig suspensjon med bruk av dialkylperoksydikarbonater med C<sub>2-3</sub>-alkylkjeder og som ikke har noen av de ovennevnte ulemper.  
20

Oppgaven for oppfinnelsen løses ved at dialkylperoksydikarbonatet innføres i en reaktor i form av en oppløsning bestående hovedsakelig av dialkylperoksydikarbonatet og av et dialkylalkandikarboksylat som er flytende og uoppløselig i vann.

25 Oppløsningen av dialkylperoksydikarbonat med C<sub>2-3</sub>-alkylkjeder som anvendes ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen består hovedsakelig av dialkylperoksydikarbonat og et løsningsmiddel (dialkylalkandikarboksylat). Den er derfor fri for andre polymerisasjonsbestanddelere som f.eks. monomer.

Dialkylalkandikarboksylat (i det følgende kort benevnt «ester») som er flytende og uoppløselig i vann skal betegne de estere som er flytende og uoppløselige i vann ved vanlige betingelser, dvs. ved vanlig temperatur og atmosfæretrykk. Uoppløselig i vann skal mer nøyaktig bety en oppløselighet i vann ved vanlig temperatur mindre enn 0,5 g/l. Oppløseligheten i vann av esterne anvendt som løs-  
30

ningsmiddel for peroksydikarbonatet ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen overstiger foretrukket ikke 0,3 g/l.

Estere som er flytende og oppløselige i vann og som anvendes ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen har generelt koketemperatur (ved normal betingelse) som er betraktelig høyere enn 100°C. I de fleste tilfeller er de høyere enn 150°C.

Som eksempler på estere som kan anvendes, kan nevnes de flytende og vannuoppløselige estere som definert i det foregående og som er avledet fra C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-alkandikarboksylysyre og fra C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-alkanoler (lineære eller forgrenede, mettede alifatiske alkoholer). Eksempler på disse som kan nevnes er dietyl- og dibutylbutandikarboksylylater (suksinater), dietyl-, dipropyl-, dibutyl-, diisobutyl- og dietylheksyl-heksandikarboksylylater (adipater), dietyl- og dibutyl-oktandikarboksylylater (suberater) og dibutyl-, dietylbutyl- og dietylheksyl-dekandikarboksylylater (sebaca-ter).

Estere som er velegnet for å gjennomføre fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er alkandikarboksylylater avledet fra C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-alkandikarboksylysyrer og fra C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-alkanoler. Estere som er meget spesielt foretrukket er valgt fra heksandikarboksylylater (adipater) avledet fra adipinsyre og fra C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-alkanoler. En ester som er meget spesielt foretrukket ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er dietylheksyladepat.

Konsentrasjonen av dialkylperoksydikarbonat i oppløsningene anvendt ved polymerisasjonsprosessen i henhold til oppfinnelsen er generelt fra omtrent 15 til 40 vekt%. Bruk av fortynnete peroksydikarbonatoppløsninger, f.eks. av oppløsninger inneholdende omtrent 10 vekt% (eller mindre) dialkylperoksydikarbonat, medfører fare for å resultere i vinylkloridpolymerer hvor glasstemperaturen og følgelig varmemotstandsevnen er redusert. Generelt overstiges ikke omtrent 40 vekt% på grunn av at en konsentrasjon som er for høy nedsetter nøyaktigheten av målingen når reaktoren tilføres initiatoren. Gode resultater oppnås ved oppløsninger hvori dialkylperoksydikarbonat-konsentrasjonen er fra omtrent 25 til omtrent 35 vekt%.

Oppløsningene av dialkylperoksydikarbonater med korte alkylkjeder som anvendes ved polymerisasjonsfremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen kan lagres uten fare ved lav temperatur (under 10°C) og dette kan gjøres i mange timer

uten merkbart tap av aktivitet. De kan følgelig fremstilles på forhånd i en tilstrekkelig mengde til å tilføres et antall polymerisasjonsreaktorer eller ellers tilføres et antall polymerisasjonssykluser i den samme reaktor.

Alkylradikalene inneholder 2 eller 3 karbonatomer og står for etyl-, propyl- eller isopropyl-radikaler, spesielt etyl- og isopropyl-radikaler. Et peroksydikarbonat som er meget spesielt foretrukket er dietylperoksydikarbonat.

I henhold til en særlig foretrukket utførelsesform av fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen anvendes følgelig et dietyl- eller diisopropyl-peroksydikarbonat i form av en oppløsning i et heksandikarboksylat (adipat) avledet fra adipinsyre og fra en C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-alkanol.

Det skal forstås at i tillegg til dialkylperoksydikarbonatene med C<sub>2-3</sub>-alkylkjeder kan andre konvensjonelle initiatorer anvendes sammen med polymerisasjonsfremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen. Som eksempler på slike andre initiatorer kan nevnes dilauroyl- og dibenzoyl-peroksider, azoforbindelser eller dialkylperoksydikarbonater med lange alkylkjeder, som f.eks. dicetylperoksydikarbonat. Likevel foretrekkes det å initiere polymerisasjonen utelukkende med bruk av dialkylperoksydikarbonater med korte alkylkjeder. I motsetning til de andre ovennevnte oksider har disse den fordel at deres rester eller overskudd som kan være til stede i polymerisasjonsblandingen ved slutten av polymerisasjonssyklusen (noe som kunne påvirke den termiske stabilitet av vinylkloridpolymerene som resulterer fra prosessen) ødelegges lett ved enkelt å gjøre blandingen alkalisk ved slutten av polymerisasjonssyklusen.

Det skal også forstås at dialkylperoksydikarbonatene i organisk løsning kan innføres helt eller delvis etter begynnelsen av polymerisasjonen (med en forsinkelse). Den forsinkede bruk av en del av dialkylperoksydikarbonatet med korte alkylkjeder er fordelaktig for å forbedre de polymerisasjonskinetiske forhold eller ellers for å frembringe harpikser med en lav K-verdi (som frembringes ved forhøyede temperaturer) som fremviser en god varmestabilitet. Den totale mengde initiatortor som anvendes er generelt i området fra omtrent 0,15 til omtrent 0,90 vekt% og ennå mer foretrukket fra omtrent 0,20 til omtrent 0,35 vektdeler pr. 1000 vektdeler i forhold til den eller de anvendte monomerer.

Bortsett fra det spesielle trekk ved bruk av et dialkylperoksydikarbonat med korte alkylkjeder (C<sub>2</sub> eller C<sub>3</sub>) i form av en oppløsning i en ester er de generelle

polymerisasjonsbetingelser dem som vanlig anvendes for den ikke-kontinuerlige polymerisasjon av vinylklorid i vandig suspensjon.

For den foreliggende oppfinnelses formål skal vinylkloridpolymerisasjon angi både homopolymerisasjon av vinylklorid og dens kopolymerisasjon med andre etylen-umettede monomerer som kan polymeriseres ved hjelp av en radikal prosess. Eksempler på konvensjonelle komonomerer av vinylklorid som kan anvendes ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen og som kan nevnes, er olefiner, halogenerte olefiner, vinyleterer, vinylestere som f.eks. vinylacetat, og estere, nitriler og amider av akrylsyre. Komonomerene anvendes i mengder som ikke overstiger 50 mol%, i de fleste tilfeller 35 mol% av blandingen av anvendte komonomerer. Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er velegnet for homopolymerisasjonen av vinylklorid.

Polymerisasjon i vandig suspensjon skal angi polymerisasjon med bruk av oljeoppløselige initiatorer, i dette tilfelle spesielt dialkylperoksydikarbonater med korte alkylkjeder, i nærvær av dispergeringsmidler som f.eks. vannoppløselige celluloseetere, delvis forsåpede polyvinylacetater (også benevnt polyvinylalkoholer) og blandinger derav. Overflateaktive midler kan også anvendes sammen med dispergeringsmidlene. Mengden av dispergeringsmiddel som anvendes varierer generelt mellom 0,7 og 2,0 vektdeler pr. 1000 vektdeler i forhold til monomeren eller monomerene.

Polymerisasjonstemperaturen er vanlig mellom omtrent 40°C og omtrent 80°C.

Ved slutten av polymerisasjonen blir vinylkloridpolymerene fremstilt i samsvar med fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen isolert på en konvensjonell måte fra deres polymerisasjonsblanding, generelt etter at de er blitt underkastet en rensing fra restmonomer eller restmonomerer.

Polymerisasjonsfremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen tillater en automatisering av reaktortilførselen. Den resulterer i en forbedring i reproduserbarheten av polymerisasjonssyklusene. Videre påvirker bruken av dialkylperoksydikarbonatene i form av en oppløsning i en ester i samsvar med oppfinnelsen ikke signifikant de polymerisasjonskinetiske forhold eller de generelle egenskaper (som f.eks. K-verdien, densiteten og partikkelstørrelsen) av de fremstilte vinylkloridpo-

lymerer. I tillegg vil de fremstilte vinylkloridpolymerer når de smeltebehandles, gi formede gjenstander med et mye mindre antall «fiskeøyne».

Den oppløsning av dialkylperoksydikarbonat med C<sub>2-3</sub>-alkylkjeder som kan anvendes ved (og er særlig egnet for) polymerisasjonen av vinylklorid i vandig suspensjon, kan fremstilles i en totrinsprosess.

I henhold til denne prosessen fremstilles i et første trinn et dialkylperoksydikarbonat med C<sub>2-3</sub>-alkylkjeder (som definert i det foregående) ved omsetning av passende mengder alkylhaloformiat med et uorganisk peroksid i vann i nærvær av et uorganisk salt i tilstrekkelig mengde til å øke densiteten av det vandige reaksjonsmedium, og i et andre trinn isoleres det fremstilte dialkylperoksydikarbonat ved ekstraksjon ved hjelp av en vannuoppløselig løsningsmiddel, for å frembringe en oppløsning av dialkylperoksydikarbonat i dette løsningsmiddel.

Det uorganiske salt anvendes fordelaktig i en tilstrekkelig mengde til å bringe densiteten av det vandige reaksjonsmedium til en verdi på minst 1,05 og ennå mer spesielt til en verdi på minst 1,10. Det er videre fordelaktig å tilpasse mengden av uorganisk salt slik at den ikke overstiger saltmetningskonsentrasjonen av det vandige reaksjonsmedium.

Arten av det salt som anvendes i trinnet med fremstillingen av dialkylperoksydikarbonatet er ikke spesielt kritisk. I prinsippet er et hvilket som helst uorganisk salt som ikke påvirker dannelsesreaksjonen av dialkylperoksydikarbonatet og som ikke utfelles under reaksjonsbetingelsene, egnet. For eksempel kan halogenider nevnes som ikke-begrensede eksempler på slike salter, og spesielt alkalimetall- og jordalkalimetall-klorider. Alkalimetallklorider anvendes foretrukket. I henhold til en særlig fordelaktig utførelsesform anvendes natriumklorid. Trekket å gjennomføre fremstillingen av peroksydikarbonatet i et fortettet vandig medium resulterer til slutt i at effektiviteten ved isolasjonen av dialkylperoksydikarbonatet i oppløsning forbedres.

Det essensielle spesielle trekk i det første trinn er bruken av et uorganisk salt i tilstrekkelig mengde til å øke densiteten av den vandige reaksjonsfase.

I de fleste tilfeller befinner reaksjonstemperaturen seg mellom -10°C og +10°C. Fremstillingen av peroksydikarbonatet er generelt fullført etter noen få minutters reaksjon. Reaksjonsperioden overstiger generelt ikke 10 minutter og i de fleste tilfeller 5 minutter.

Alkylhaloformiatet er i de fleste tilfeller og fordelaktig et kloroformiat. Det uorganiske peroksid er i det fleste tilfeller kalsium- eller natrium-peroksid eller ellers vandig hydrogenperoksid. I dette siste tilfelle er det i tillegg fordelaktig å innføre en base, som f.eks. kalsiumhydroksid eller natriumhydroksid i det vandige reaksjonsmedium.

Det er særlig fordelaktig å anvende alkylkloroformiat sammen med natriumperoksid eller også hydrogenperoksid i nærvær av natriumhydroksid som base (som fører til dannelse av natriumklorid som biprodukt) og videre å anvende natriumklorid som uorganisk salt for densifisering av den vandige fase. I dette tilfelle kan den saltholdige vandige fase som deretter gjenvinnes (etter isolasjon av dialkylperoksydikarbonat-oppløsningen ved ekstraksjon) uten ulempe resirkuleres (eventuelt etter fortykning) til fremstillingen av en ny mengde av dialkylperoksydikarbonatoppløsning.

Denne prosedyre har den dobbelte fordel at den i vesentlig grad reduserer bruken av uorganisk salt for densifisering av den vandige fase og reduserer eller endog eliminerer miljøproblemene i forbindelse med fjerningen av den saltholdige vandige fase etter fremstillingen av dialkylperoksydikarbonatet.

Arten av det vannuoppløselige løsningsmiddel som anvendes i det andre trinn for ekstraksjonen av dialkylperoksydikarbonatet er ikke spesielt kritisk. Et vannuoppløselig løsningsmiddel er ment å angi et løsningsmiddel som er uoppløselig i vann ved vanlig temperatur og atmosfæretrykk, og mer spesielt et løsningsmiddel med oppløselighet i vann under disse betingelser lavere enn 0,5 g/l og ennå mer spesielt lavere enn 0,3 g/l.

Som ikke-begrensede eksempler på løsningsmidler som kan anvendes for ekstraksjon av dialkylperoksydikarbonatet kan det nevnes de vannuoppløselige organiske forbindelser valgt fra de vanlige plastiseringsmidler for polyvinylklorid. Ikke-begrensede eksempler på slike løsningsmidler som kan nevnes er estere av aromatiske polykarboksylsyrer (som dibutyl- eller dietylhekssylftalater), alkyl-epoksykarboksylater (som oktylepoksystearat), epoksiderte oljer (som epoksidert soyaolje) eller dialkylalkandikarboksylatene med definisjon som er gitt i det foregående i forbindelse med beskrivelsen av dialkylperoksydikarbonatoppløsningene anvendt ved polymerisasjonen av vinylklorid i vandig suspensjon.

Det er særlig fordelaktig å velge et løsningsmiddel som videre har en relativ densitet lavere enn 1 og foretrukket lavere enn 0,95.

Løsningsmidler som er særlig foretrukket velges fra dialkylalkandikarboksylater avledet fra C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-alkandikarboksyler og fra C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-alkanoler. Løsningsmidler som er meget spesielt foretrukket velges fra heksandikarboksylater (adipater) avledet fra adipinsyre og fra C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-alkanoler. Utmerkede resultater oppnås med dietylheksyladepat (koketemperatur ved atmosfæretrykk: 214°C, oppløselighet i vann ved vanlig temperatur: < 0,2 g/l, densitet: 0,922).

Mengden av løsningsmiddel som anvendes for ekstraksjonen er ikke kritisk. Det er klart at den vil avhenge spesielt av graden av oppløselighet av dialkylperoksydikarbonatet i det valgte løsningsmiddel. Denne mengde vil fordelaktig være slik at den endelige konsentrasjon av dialkylperoksydikarbonatoppløsningen er fra omtrent 15 vekt% til omtrent 40 vekt% og ennå mer spesielt fra 25 til 35 vekt%.

Det andre trinn i fremstillingen av dialkylperoksydikarbonatoppløsningene, nemlig isolasjonen ved ekstraksjon av dialkylperoksydikarbonatet fremstilt i det første trinn, gjennomføres på en hvilken som helst kjent og passende måte.

Ekstraksjonsløsningsmidlet tilsettes fordelaktig til den vandige reaksjonsblanding etter at reaksjonen for fremstilling av dialkylperoksydikarbonatet er avsluttet, idet fasene får lov å avsettes seg, og den organiske supernatantfase separeres fra den vandige reaksjonsfase for å samle en ren peroksydikarbonatoppløsning.

Det er absolutt nødvendig at ekstraksjonsløsningsmidlet tilsettes til den vandige reaksjonsblanding først etter avsluttet reaksjon for dannelse av peroksydikarbonatet. Det er faktisk funnet at når løsningsmidlet er til stede fra begynnelsen av reaksjonen, har dets nærvær den virkning at reaksjonshastigheten nedsettes, og renheten av de endelig fremstilte peroksydikarbonatoppløsninger påvirkes. I praksis vil derfor tilsetningen av løsningsmidlet bli foretatt tidligst omtrent 5 minutter etter at reaksjonen er begynt.

I henhold til en spesielt foretrukket og fordelaktig utførelsesform fremstilles en oppløsning av dialkylperoksydikarbonat med C<sub>2,3</sub>-alkylkjeder (dietyl, dipropyl eller diisopropyl) inneholdende fra 15 til 40 vekt% dialkylperoksydikarbonat ved i det første trinn av fremstillingsfremgangsmåten å anvende natriumklorid som uorganisk salt for å øke densiteten av den vandige fase, og i det andre trinn å an-

vende C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-alkanoladipater, spesielt dietylheksyladipat, som ekstraksjonsløsningsmiddel for å fremstille en oppløsning av dialkylperoksydikarbonat.

En oppløsning av dialkylperoksydikarbonat hvori alkylradikalene inneholder 2 eller 3 karbonatomer, fremstilles i et første trinn ved at et dialkylperoksydikarbonat hvori alkylradikalene inneholder 2 eller 3 karbonatomer dannes ved omsetning i vann av passende mengder alkylhaloformiat med et uorganisk peroksid i nærvær av et uorganisk salt i tilstrekkelig mengde til å øke densiteten av den vandige reaksjonsblanding, og i et andre trinn isoleres det fremstilte dialkylperoksydikarbonat ved ekstraksjon ved hjelp av et vannuoppløselig løsningsmiddel valgt fra de vannuoppløselige organiske forbindelser valgt fra de vanlige plastiseringsmidler for polyvinylklorid, for å frembringe en oppløsning av dialkylperoksydikarbonat i dette løsningsmiddel.

Fremgangsmåten for fremstilling av dialkylperoksydikarbonatoppløsninger gir oppløsninger i høye utbytter som er rene og stabile ved lagring. Disse oppløsninger kan uten fare transporteres og gir ikke opphav til problemer med avsetninger i ledninger.

### Eksempel 1

Det følgende eksempel skal illustrere oppfinnelsen. Det vedrører homopolymerisasjon av vinylklorid i vandig suspensjon ved bruk av dietylperoksydikarbonat i oppløsning inneholdende omtrent 30 vekt% dietylheksyladipat. Peroksydikarbonatet fremstilles fra etylkloroformiat, hydrogenperoksid og natriumhydroksid, før det ekstraheres med dietylheksyladipat.

### Fremstilling av oppløsningen av dietylperoksydikarbonat

I en 1000 liters omrørt reaktor avkjølt til under 10°C innføres under røring 622 kg av en vandig oppløsning av natriumklorid inneholdende 180 g/kg (dvs. 510 kg avmineralisert vann og 112 kg NaCl), forhåndsavkjølt til 5°C. 20,4 kg etylkloroformiat og 8,5 kg vandig oppløsning av hydrogenperoksid inneholdende 53 g/kg innføres så etterhvert i den omrørte vandige oppløsning og til slutt tilsettes meget sakte 36,1 l vandig oppløsning av natriumhydroksid inneholdende 200 g/kg, slik at temperaturen opprettholdes under 10°C. Densiteten til den vandige reaksjonsblanding stiger til 1,11. 10 minutter etter avsluttet innføring av NaOH-oppløsningen

innføres 34,5 kg dietylheksyladipat, forhåndsavkjølt til 5°C. Etter at reaksjonsblandingen er blitt holdt omrørt i 15 minutter mens den avkjøles til 5°C, stanses røringen. Den vandige fase (tunge fase) separeres deretter etter avsetning og den organiske fase isoleres. Oppløsningen av dietylperoksydikarbonat i dietylheksyladipat som fremstilles på denne måte lagres ved 5°C med henblikk på dens etterfølgende bruk. Dens dietylperoksydikarbonatinnhold (bestemt ved analyse) er 287 g/kg.

### Vinylklorid-polymerisasjon

I en reaktor med volum 3,9 m<sup>3</sup> utstyrt med et røreverk og kappe, innføres ved vanlig temperatur og under røring (50 omdr./min.) 1869 kg avmineralisert vann, 0,801 kg polyvinylalkohol (hydrolysegrad 72 mol%) og 0,534 kg polyvinylalkohol (hydrolysegrad 55 mol%) og 1,793 kg av initiatoroppløsning fremstilt som ovenfor (dvs. 0,515 kg dietylperoksydikarbonat). Reaktoren lukkes, røringen stanses og reaktoren settes under delvis vakuum (60 mm Hg absolutt trykk) som opprettholdes i 5 minutter. Røreverket startes igjen (110 omdr./min.) og 1335 kg vinylklorid innføres så. Blandingen oppvarmes til 53°C hvorefter kaldt vann sirkuleres gjennom kappen. Det tidspunkt når polymerisasjonsbehandlingen når 53°C betraktes som begynnelsen av polymerisasjonen (tid = t<sub>0</sub>). Etter 6 timers omsetning (regnet fra t<sub>0</sub>) har trykket i reaktoren falt med 1,5 kg/cm<sup>2</sup>. Polymerisasjonen stanses ved etterhvert å innføre 0,35 kg ammoniakkløsning, avgassing av det uomsatte vinylklorid og avkjøling. Det fremstilte polyvinylklorid isoleres fra den vandige suspensjon på konvensjonell måte. 1118 kg PVC samles med K-verdi (ved 20°C i cykloheksanon ved en konsentrasjon på 5 g/l) 71,0.

Den etterfølgende tabell oppsummerer egenskapene av det fremstilte PVC: K-verdi (ved 20°C i cykloheksanon ved en konsentrasjon på 5 g/l), rystevækt (tilsynelatende densitet, AD), porøsitet (% absorpsjon av dietylheksylftalat), partikkelstørrelsesfordeling og endelig antallet «fiskeøyne», uttrykt som punkter pr. dm<sup>2</sup> og påvist på en film som ble ekstrudert ved å begynne med en blanding av 100 vektdeler PVC og 40 vektdeler dietylheksylftalat.

### Eksempel 2 (sammenligningseksempel)

For sammenligning ble vinylkloridpolymerisasjonen gjentatt under de samme betingelser som i eksempel 1, bortsett fra at den passende mengde av dietylperoksydikarbonat først ble syntetisert in situ i polymerisasjonsreaktoren ved omsetning ved vanlig temperatur og under røring av 0,734 kg etylkloroformiat og 0,109 kg hydrogenperoksid i nærvær av den totale mengde vann (gjort alkalisk ved tilsetning av 0,284 kg natriumhydroksid) og av den totale mengde av polyvinylalkoholer bestemt for polymerisasjonen (jf. Eksempel 1: dvs. 1860 kg vann og totalt 1,335 kg polyvinylalkoholer. Ved slutten av den «in situ»-syntese av initiatoren lukkes reaktoren, røringen stanses og reaktoren settes under delvis vakuum (60 mm Hg absolutt trykk) i 5 minutter og 1335 kg kloridvinyl innføres under røring (110 omdr./min.). Oppvarmingen og polymerisasjonen gjennomføres deretter som i eksempel 1. Etter 5 timer og 51 minutter hadde trykket i reaktoren falt med 1,5 kg/cm<sup>2</sup> og polymerisasjonen stanses. Det samles 1092 kg PVC med K-verdi (målt under de samme betingelser) 71,3.

Den etterfølgende tabell oppsummerer også egenskapene påvist for det fremstilte PVC i henhold til sammenligningseksempel 2.

Fra sammenligningen av resultatene vist i tabellen fremgår det at bruken av dietylperoksydikarbonat i oppløsning av dietylheksyladipat (i henhold til oppfinnelsen) ikke har noen tydelig virkning på de polymerisasjonskinetiske forhold eller på de generelle egenskaper av det fremstilte PVC. I tillegg har filmen som er ekstrudert ved å begynne med PVC fremstilt i henhold til oppfinnelsen (eksempel 1) et tydelig redusert antall «fiskeøyne» sammenlignet med en film ekstrudert ved å gå ut fra PVC fremstilt ved bruk av dietylperoksydikarbonat fremstilt «in situ» (sammenligningseksempel 2).

Tabell

Eksempel nr.	1	1
Total polymerisasjonsperiode, t-min.	6,00	5,51
K-verdi	71,0	71,3
Rystevekt (AD), kg/l	0,484	0,486
Porøsitet, %	33,3	32,5
Partikkelstørrelsesfordeling, g/kg		
> 250 $\mu\text{m}$	4	5
177-250 $\mu\text{m}$	57	72
125-177 $\mu\text{m}$	461	507
88-125 $\mu\text{m}$	422	369
45-63 $\mu\text{m}$	54	46
< 45 $\mu\text{m}$	2	1
	0	0
Antall «fiskeøyne», punkter /dm <sup>2</sup>	8	44

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for vandig suspensjonspolymerisasjon av vinylklorid ved bruk av dialkylperoksydikarbonater hvori alkylradikalene inneholder 2 eller 3 karbonatomer, k a r a k t e r i s e r t v e d at dialkylperoksydikarbonatet innføres i en reaktor i form av en oppløsning bestående hovedsakelig av dialkylperoksydikarbonatet og av et dialkylalkandikarboksylat som er flytende og uoppløselig i vann.
2. Fremgangsmåte for polymerisasjon av vinylklorid i vandig suspensjon ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at mengden av komonomerer eventuelt anvendt sammen med vinylkloridet ikke overstiger 50 mol% av blandingen av alle komonomerer.
3. Fremgangsmåte for polymerisasjon av vinylklorid i vandig suspensjon ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at dialkylalkandikarboksylatet velges fra de flytende estere avledet fra C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-alkandikarboksylyrer og fra C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-alkanoler.
4. Fremgangsmåte for polymerisasjon av vinylklorid i vandig suspensjon ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at dialkylalkandikarboksylatet er valgt fra heksandikarboksylater (adipater) avledet fra adipinsyre og fra C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-alkanoler.
5. Fremgangsmåte for polymerisasjon av vinylklorid i vandig suspensjon ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at konsentrasjonen av dialkylperoksydikarbonat i oppløsningen er fra 15 til 40 vekt%.
6. Fremgangsmåte for polymerisasjon av vinylklorid i vandig suspensjon ifølge et av kravene 1-5, k a r a k t e r i s e r t v e d at dietyl- eller diisopropylperoksydikarbonatet anvendes i form av en oppløsning i et heksandikarboksylat (adipat) avledet fra adipinsyre og fra en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-alkanol.
7. Fremgangsmåte for polymerisasjon av vinylklorid i vandig suspensjon ifølge et av kravene 1-6, k a r a k t e r i s e r t v e d at polymerisasjonen initieres ute-

lukkende ved bruk av dialkylperoksydikarbonater hvori alkylradikalene inneholder 2 eller 3 karbonatomer.