

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 131804



(51) Int. Cl.²

C 08 F 114/06

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

(21) Patentsøknad nr.	3578/72
(22) Inngitt	06.10.72
(23) Løpedag	06.10.72
(41) Søknaden alment tilgjengelig fra	09.04.74
(44) Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt	28.04.75
(30) Prioritet begjært fra:	-

-
- (71)(73) NORSK HYDRO A.S.,
Bygdøy allé 2, Oslo 2.
- (72) KULÅS, Finn Ragnar og
EKELAND, Terje,
3900 Porsgrunn.
- (74) Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll.
- (54) Fremgangsmåte til forbedring av egenskapene til PVC med høy
molekylvekt for hårbearbeidingsformål.

I NO-PS 129 680 er det beskrevet en fremgangsmåte til regulert økning av volumvekten av porøse polymere stoffer, spesielt polyvinylklorid (PVC) ved etterpolymerisering i vandig medium. Metoden bygger på erkjennelsen av sammenhengen mellom polymerpulverets porøsitet og volumvekt, og oppfinnelsen består i å tilføre det porøse polymerpulver (prepolymeren) på forhånd beregnede mengder av den monomere forbindelse, sørge for at monomeren i sin helhet absorberes i pulverets porøse partier og deretter bringe uen absorberte monomer til polymerisasjon. Herved oppnås en planmessig økning av pulverets volumvekt under samtidig reduksjon i porøsiteten uten at andre pulvereigenschaften influeres.

Det fremstillede produkt er kjennetegnet ved meget lett bearbeidbarhet og er godt egnet som såkalt "general purpose" poly-

131804

vinylklorid. Ved siden av slike "all round" typer er der imidlertid et stadig økende behov for PVC-typer særlig egnet for spesielle hårbearbeidingsformål, som f.eks. trykkrør. Kravene til slike spesialkvaliteter er mange, men blant de viktigste er høy molekylvekt, høy volumvekt samtidig som bearbeidbarheten må være best mulig.

Selv om bearbeidbarheten til den PVC som kan fremstilles ifølge fremgangsmåten i det forannevnte norske patent er utmerket, er en av fordelene ved denne prosess at den ikke stiller andre krav til prepolymerens egenskaper enn at en viss porøsitet må være for hånden. Man kan derfor øke volumvekten til en hvilken som helst porøs polymer på denne måte. Det er imidlertid klart at der er relativt snevre grenser for hvor stor volumvektsøkning som kan oppnås, og det viste seg at man ved bruk av de alminnelig tilgjengelige porøse PVC-typer som prepolymerer ikke fikk produkter som var særlig egnet til krevende hårbearbeidingsformål som f.eks. trykkrør, idet bl.a. slagfastheten ikke ble så god som ønskelig.

Vi har nu overraskende funnet at det ved en modifikasjon av den kjente etterpolymerisasjonsmetode beskrevet ovenfor, kombinert med bruk av en prepolymer med ganske bestemt morfologisk oppbygging, var mulig å fremstille en helt spesiell PVC-kvalitet, fremragende egnet til hårbearbeidingsformål.

Studerer vi nærmere partikkelstrukturen til kommersielle PVC-kvaliteter, kan disse grovt inndeles i to hovedgrupper. Gruppe 1 omfatter typer bestående av kompakte, relativt harde partikler med en midlere diameter mellom 50-200 μ . Partiklene danner i meget liten grad agglomerater og volumvekten er høy (> 500). Pulveret har gode "free-flow" egenskaper. Typen fremstilles ved suspensjonspolymerisasjon, og anvendes spesielt til hårbearbeidingsformål.

Porøsiteten er her forståelig meget lav.

Gruppe 2 omfatter typer inneholdende mindre enkeltpartikler som er sammenføyert til uregelmessige agglomerater. Antall enkeltpartikler kan variere, og på grunn av de hulrom eller kanaler som oppstår mellom partiklene i agglomeratet, oppviser gruppe 2 større eller mindre grad av porøsitet alt etter størrelse og antall enkeltpartikler som danner agglomeratet. Slike PVC-typer blir gjerne anvendt som "general purpose" kvaliteter. De ledsagende figurer 1 og 2 gjengir fotos (forstørret) av PVC-partikler karakteristiske for henholdsvis gruppe 1 og 2.

Som innledningsvis nevnt, er høy volumvekt og høy molekylvekt viktige egenskaper for PVC-kvaliteter egnet til hårbearbeiding.

De PVC-typer som idag markedsføres til dette formål dekker for såvidt disse krav, men bearbeidingen støter ofte på problemer fordi nedsmeltingsegenskapene ikke er så gode som ønskelig. Sistnevnte egenskap er bl.a. en funksjon av partikkelporøsiteten, og det har hittil bydd på problemer å forbedre nevnte egenskap fordi en økning i porøsiteten på sin side førte til redusert volumvekt hvilket igjen resulterte i nedsatt maskinytelse.

Foreliggende oppfinnelse bygger nu videre på fremgangsmåten ifølge NO-PS 129 680 og består likeledes i en etterpolymerisasjon i vandig suspensjon av en porøs prepolymer. Nærmere bestemt vedrører oppfinnelsen en fremgangsmåte til forbedring av hårbearbeidingsegenskapene til polyvinylklorid med høy molekylvekt under samtidig økning av volumvekten, hvor en porøs prepolymer i nærvær av katalysatorer underkastes etterpolymerisasjon i vandig suspensjon i nærvær av bestemte mengder flytende monomert vinylklorid, og fremgangsmåten er karakterisert ved at det anvendes en prepolymer som består av primærpartikler med diameter $0,1-1\mu$ oppbygget til agglomerater med en midlere størrelse i området $80-150\mu$ og med en porøsitet som gir en myknerabsorpsjon på over 35 deler pr. 100 deler prepolymer, at den vandige dispersjon av denne prepolymer tilsettes monomert vinylklorid i en mengde av 100-300 vekt%, beregnet på prepolymeren, og at denne monomer deretter bringes til polymerisasjon inne i og utenpå prepolymeren i nærvær av meget små mengder, fortrinnsvis mindre enn 0,05 vekt% (beregnet på vann) av et i og for seg kjent dispergeringsmiddel.

En typisk PVC-partikkel ifølge oppfinnelsen er vist på figur 3.

Morfologisk faller denne polymer inn under gruppe 2 beskrevet ovenfor, men som det vil ses ved en sammenligning med figur 2, er prepolymeren, som det også fremgår av et av de karakteriserende trekk ved oppfinnelsen, vesentlig mer homogent oppbygget, og de små primærpartikler som danner agglomeratene gir polymeren maksimale porøsitetsegenskaper.

Innenfor de markedsførte PVC-typer vil der for såvidt kunne finnes porøse produkter av lignende art, men også disse typer er beheftet med de tidligere beskrevne ulemper når det gjelder hårbearbeiding, og det er oppfinnerenes fortjeneste å ha spesifisert egenskapene nærmere og funnet frem til de muligheter en slik type gir til ifølge de videre trekk ved foreliggende oppfinnelse å komme frem til nye PVC-kvaliteter av hittil uovertruffen kvalitet når det

gjelder hårbearbeidingsformål.

Efterpolymerisasjonen finner sted både inne i og utenpå agglomeratene med en betydelig økning av volumvekten tilfølge, men et karakteristisk trekk ved produktet er at det, uansett volumvekt, er i besittelse av en restporøsitet som alltid vil være høyere enn ca. 20 selv om man tilfører den vandige prepolymerdispersjon et overskudd av monomer på 300 % eller mer. Dette er meget overraskende og kan tilskrives den spesielle partikkelstruktur som prepolymeren oppviser. Porøsiteten utgjøres nemlig, som det også vil fremgå av fig. 3, av dels grove, dels meget fine kanaler mellom de agglomererte primærpartikler. Monomeren vil lett fortrenge vannet i de grove og middels grove kanaler, mens derimot de fineste kapillarkanaler forblir intakte og dermed danner restporøsiteten i sluttproduktet. Også disse vil riktignok etterhvert kunne fylles med monomer, men dette krever i tilfelle en lagvarig efterpolymerisasjon omfattende en rekke trinn.

På grunn av partiklenes uregelmessige overflate vil efterpolymerisasjonen finne sted uten at partiklenes diameter i vesentlig grad vil øke. Selv ved store tilsetninger av monomer vil økningen ikke utgjøre mere enn maksimalt 20/u.

Hvor stor monomermengde som skal tilsettes, avhenger bl.a. av den volumvektøkning som man ønsker å oppnå. I den ledsagende figur 4 er sammenhengen mellom volumvekt og monomertilsetning grafisk fremstillet. Som man ser, øker volumvekten raskt opp til en tilsetning på vel 250 %, men helt opp til tilsetninger på 400 % kan der fastslås en økning, om enn vesentlig svakere. Anvender man en monomertilsetning på over 300 %, får man imidlertid en markant tendens til nydannelse av partikler med uheldig innflytelse på sluttproduktets egenskaper, og det innebærer derfor ingen fordeler å gå ut over ca. 300 %. Dette også fordi det har vist seg at sluttproduktets nedsmeltingsegenskaper, nærmere bestemt den tid det tar før produktet ved oppvarming går over i den plastiskflytende tilstand, øker i takt med den monomermengde man anvender under efterpolymerisasjonen. Valg av monomermengde må derfor bli et kompromiss, men et særlig foretrukket område ifølge oppfinnelsen er 150-250 %. Et produkt fremstillet innenfor dette område og forøvrig ifølge oppfinnelsen, gir utmerkede resultater til en rekke hårbearbeidingsformål. Selv ved en monomertilsetning rundt 300 %, hvor man altså får oppimot maksimal volumvektøkning, har man allikevel fremdeles nedsmeltingsegenskaper som ligger gunstig an sammen-

131804

lignet med de til i dag markedsførte spesialtyper for hårbearbeidingsformål.

Som tidligere nevnt er et ytterligere karakteristisk trekk ved oppfinnelsen anvendelsen av ytterst små mengder dispergeringsmiddel. Denne mengde skal ifølge oppfinnelsen ligge under 0,05 % (beregnet på vann), men aktuell mengde i de enkelte tilfelle henger sammen med den anvendte monomertilsetning. Jo høyere denne er, jo høyere opp mot den øvre grense må dispergeringsmiddeltilsetningen være. Alle kjente dispergeringsmidler kan anvendes, men særlig fordelaktige er vannløselige cellulosederivater og polyvinylalkohol.

Tendensen til partikkelnydannelse under etterpolymeriseringen er meget liten, og sluttproduktet blir derfor meget homogent med snever partikkelstørrelsesfordeling. Dette fremgår klart av sikteanalysen i tabell A i det etterfølgende eksempel 1.

Eksempel 1

Som prepolymer ble anvendt Norsk Hydros type S 3.68. Dette er en høyporøs "general purpose" kvalitet fremstillet ved suspensjonspolymerisasjon på i og for seg kjent måte. Prepolymerens volumvekt var 390, K-tallet 69 og porøsiteten 51 (dvs. en myknerabsorpsjon på 51 deler pr. 100 deler prepolymer). Partikkelstrukturen var som vist på figur 3, og gjennomsnittlig partikkeldiameter 88 μ .

I en 20 m³ autoklav med røreverk ble chargert 13.000 liter vann, 5,2 kg (0,04 %, beregnet på vannet) metyl-hydroksypropylcellulose, 1.520 kg av den forannevnte prepolymer og 3,04 kg (0,1 %, beregnet på monomeren) lauroylperoksyd. Autoklaven ble lukket og evakuert (60 mm Hg), hvorefter det ble tilført 3.040 kg (200 %, beregnet på prepolymer) vinylklorid. Chargen ble omrørt i ca. 1 time, og temperaturen ble så hevet til 57°C. Etter 6 timer var trykket sunket fra 9,1 atm. til 5 atm., og trykket ble avlastet og overskytende monomer avluftet. Produktet ble frafiltrert, vasket og tørret. I nedenstående tabell A er sluttproduktets egenskaper vist sammenlignet med prepolymerens:

131804

Tabell A

Volum- vekt	Mykner- abs.	Sikteanalyse %						Gj.sn.l. diam.	
		250- >250 μ	177- 177 μ	125- 125 μ	88- 88 μ	63- 63 μ	<63 μ		
Pre- poly- mer	390	51	Spor	1	1	44	52	2	88
Pro- dukt	495	24	1	1	7	73	17	1	105

Tabellen taler for såvidt for seg selv, men den markante forskyvning av sluttproduktets partikkelstørrelse mot det midlere område skal allikevel nevnes. Prepolymerens K-tall var uforandret (69).

Eksempel 2

I tabell B har vi sammenstillet bearbeidingssegenskapene og slagfastheten til et PVC pulver fremstillet ifølge eksempel 1 (type 3), en kommersiell kvalitet for hårbearbeiding (type 1) og PVC fremstillet etter fremgangsmåten ifølge NO-PS 129 680 (type 2). Bearbeidingen (Det ble anvendt en vanlig bly-stabilisert hårdreseptur.) ble foretatt i en enkeltskrue-ekstruder av fabrikkat Reifenhäuser, og temperaturen i de enkelte soner var (i °C):

Sone	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	140	165	175	185	190	165	185	185	190

Tabell B

PVC	Baktrykk	Ampéreforbruk	Ytelse	Slagprøve ¹⁾
Type 1	575 kp/cm ²	30	26 kg	3/14
Type 2	450 "	28	20 "	5/14
Type 3	475 "	29	26 "	14/14

- 1) Slagprøven ble utført med 3,5 kg's lodd fra fallhøyde 2 meter. 14 60 mm rør ble testet, og resultatet er angitt som antall prøver av 14 som holdt.

131804

Det fremgår av tabellen at type 3 har en vesentlig bedre bearbeidbarhet enn den kommersielle type 1 med samme ytelse og en helt overlegen slagfasthet sammenlignet med begge de to andre oppførte kvaliteter.

Oppfinnelsen er ikke begrenset bare til vinylklorid som monomer, idet også monomerblandinger hvori vinylklorid utgjør minst 50 % med fordel kan anvendes. Prepolymeren er foretrukket ren PVC, men mindre mengder komonomer kan være tilstede hvis dette for særlige anvendelser kan være fordelaktig.

En vesentlig fordel ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen ligger i å kunne forbedre hårbearbeidingsegenskapene til en allerede foreliggende PVC med høy molekylvekt. En videre fordel er den vesentlig forbedrede slagfasthet som produktene ifølge oppfinnelsen oppviser. Den omstendighet at det ut fra en eneste grunnpolymer (prepolymer) med bestemte, lett oppnåelige egenskaper er mulig på enkel måte å bygge opp et systematisk produktutvalg, innebærer også rasjonaliseringsgevinster, produksjons- og lagermessig sett.

Da etterpolymerisasjonen kan utføres på kort tid, som oftest på under 4 timer, får man også en meget god autoklavutnyttelse. Groingsulemper som ellers i ganske stor grad opptre i polymerisasjonsprosesser, er praktisk talt eliminert.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåte til forbedring av hårbearbeidingsegenskapene til polyvinylklorid med høy molekylvekt under samtidig økning av volumvekten, hvor en porøs prepolymer i nærvær av katalysatorer underkastes etterpolymerisasjon i vandig suspensjon i nærvær av bestemte mengder flytende monomert vinylklorid, k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes en prepolymer som består av primærpartikler med diameter 0,1 - 1,0 μ oppbygget til agglomerater med en midlere størrelse i området 80-150 μ og med en porøsitet som gir en myknerabsorpsjon på over 35 deler pr. 100 deler prepolymer, at den vandige dispersjon av denne prepolymer tilsettes monomert vinylklorid i en mengde av 100-300 vekt%, beregnet på prepolymeren, og at denne monomer derefter bringes til polymerisasjon inne i og utenpå prepolymeren i nærvær av meget små mengder, fortrinnsvis mindre enn 0,05 vekt% (beregnet på vann) av et i og for seg kjent dispergeringsmiddel.

131804

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t ved at det anvendes en monomertilsetning på mellom 150
og 250 %, beregnet på prepolymeren.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 eller 2, k a r a k -
t e r i s e r t ved at det som dispergeringsmiddel anvendes vann-
løselige cellulosederivater, spesielt cellulose-eterer, eller
polyvinylalkohol.

(56) Anførte publikasjoner:
Norsk patent nr. 108103

131804



Forstørrelse 600 x

Fig. 1



Forstørrelse 300 x

Fig. 2

131804



Forstørrelse 600 x

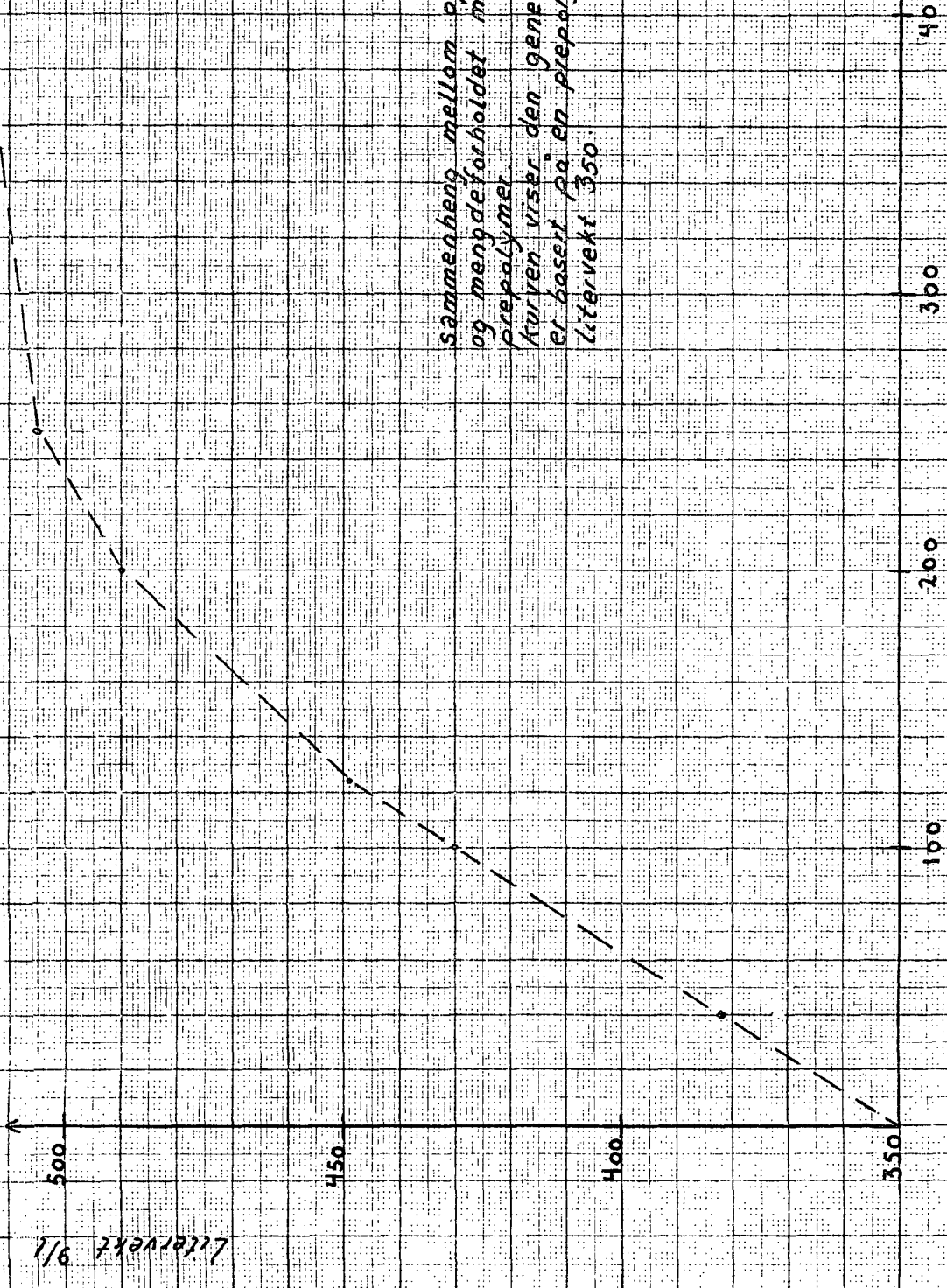
Fig. 3

sammenheng mellom oppnådd litervekt og mengdeforholdet mellom VCM og PVC prepolymer.
Kurven viser den generelle tendens og er basert på en prepolymer med litervekt 350.

131804

Mengdeforhold $\frac{VC}{PVC} \cdot 100$

Fig. 4



Litervekt g/l