



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTELEGNINGSSKRIFT Nr. 143274

(51) Int. Cl.³ C 08 F 14/06

(21) Patentsøknad nr. 752263

(22) Inngitt 25.06.75

(23) Løpedag 25.06.75

(41) Alment tilgjengelig fra 03.02.76

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 29.09.80

(30) Prioritet begjært 01.08.74, Forbundsrepublikken Tyskland,
nr. P 24 37 044

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte til fremstilling av polymerisater
og kopolymerisater av vinylklorid ved suspensjons-
polymerisasjon.

(71)(73) Søker/Patenthaver CHEMISCHE WERKE HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT,
Postfach 1180,
D-4370 Marl Kreis Recklinghausen,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Oppfinner KARSTEN FLATAU, Marl,
LOTHAR HINZ, Hamm über Marl,
BERND TERWIESCH, Marl,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Fullmektig Siv.ing. Rolf Dietrichson,
Onsagers Patentkontor, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Norsk (NO) patent nr. 113138
Britisk (GB) patent nr. 1150488

Den foreliggende oppfinnelse angår en forbedret fremgangsmåte til fremstilling av homo- og kopolymerisater av vinylklorid ved polymerisering av vinylklorid eller blandinger av vinylklorid og kopolymeriserbare monomerer i vandig suspensjon ved 30-70°C i nærvær av suspensjonsmidler og monomeroppløselige katalysatorer. Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen unngår man i størst mulig utstrekning dannelsen av polymerisatbelegg på innerveggen av reaktoren og på innretninger som er innbygd i reaktoren.

Ved de vanlige fremgangsmåter til fremstilling av vinylkloridpolymerisater ved suspensjonspolymerisasjon i vandig medium danner der seg i løpet av polymerisasjonen polymerisatbelegg på innerveggen av reaktoren og på innretninger som er innbygd i reaktoren. Derved blir utbyttet av polymerisat redusert og kvaliteten av produktet redusert som følge av blanding med veggbelegg som faller av. Beleggene hindrer dessuten bortledningen av polymerisasjonsvarmen og påvirker således reaktorens utbytte pr. volumenhet og tidsenhet.

Dertil kreves der en hyppig rengjøring av reaktorene. Til rengjøring anvendes idag allerede automatiserte sprøyteapparater for trykkvann. Disse kan imidlertid bare fjerne de veggavleiringer som ikke henger for kraftig fast. Derfor må man etter få satser gå inn i reaktoren og rense denne for hånd ved hjelp av skraper. Dette krever omfattende sikkerhetsforanstaltninger og dessuten oppbygging av et stillas når det gjelder meget store kjeler.

De beskrevne rengjøringsforanstaltninger medfører høye kostnader samt hyppige og lange oppholdstider, hvorved økonomien av fremgangsmåten blir betydelig påvirket. I tillegg er det ved manuell rengjøring ved hjelp av skraper neppe til å unngå at der finner sted skader på overflaten.

Der er allerede kjent tallrike forholdsregler som tjener til å unngå dannelsen av polymerisasjonsbelegg ved suspensjonspolymeri-

143274

sasjon av vinylklorid. Til teknikkens stand hører fremfor alt prosesstekniske forholdsregler som innstilling av manteltemperaturen på innertemperaturen av reaktoren (DE-OS 1 520 609), en kraftig nedkjøling av reaktorveggen (DE-OS 2 033 780) og en overrisling av fasegrenseflaten (DE-OS 2 224 144). De foreslåtte løsninger er imidlertid utilfredsstillende, da de krever en stor teknisk innsats. Dessuten er forholdsregelen med kraftig nedkjøling av veggen bare mulig ved meget store reaktorer.

Det er videre kjent å preparere reaktorveggen med polare organiske forbindelser, organiske fargestoffer og/eller anorganiske pigmenter og i tillegg å tilsette slike forbindelser til satsen (DE-OS 2 044 259). En slik behandling må imidlertid gjentas etter få satser. Dessuten påvirker de substanser som vaskes av fra veggen, resp. tilsettes satsen, kvaliteten av polymerisatene på uheldig måte.

Det er også allerede kjent å redusere beleggdannelsen ved spesielle tilsetninger til polymerisasjonssatsen eller ved spesielle polymerisasjonsoppskrifter. Disse forholdsregler fører imidlertid bare delvis til det ønskede resultat og er dessuten bundet til bestemte polymerisasjonsoppskrifter.

Således er der i DE-OS 2 208 796 og 1 946 474 beskrevet en tilsetning av basisk reagerende forbindelser til satsen. Som vist i de etterfølgende eksempler (tabell 1) kan der imidlertid på denne måte bare oppnås en liten forbedring.

Fra DE-OS 2 225 236 er der kjent en tilsetning av nitritter i forbindelse med anvendelse av ikke forgrenede alkylperoksyddikarbonater som forholdsregel til å hindre avleiringer på veggene. Slike tilsetninger fører imidlertid til en forlengelse av satstiden og er dessuten ikke effektiv i alle oppskrifter, slik det er vist i eksemplene (se tabell 1).

Fra flere tyske patentsøknader er der kjent en tilsetning av oksydasjonsmidler, riktignok alltid bare som komplettering av andre forholdsregler. Således er der i DE-OS 2 044 259, krav 4, beskrevet en tilsetning av et permanganat, et dikromat og/eller cerium (IV)-sulfat. I DE-OS 2 224 144 er der i krav 6 beskrevet tilsetning av permangansyre eller dennes salter, kromsyre, dikromsyre eller dennes salter, salpetersyre, dinitrogenmonoksyd, dinitrogentetraoksyd, dinitrogentrioksyd, kobbernitrat, blynitrat, sølvnitrat, ammoniumnitrat, ceriumoksyd, kobberoksyd eller blyoksyd, nærmere bestemt i konsentrasjoner på høyst 0,0001 vektprosent (krav 8). Disse til-

setninger gir alene, dvs. uten ytterligere kompletterende forholdsgregler, ikke det ønskede resultat, noe som er vist i sammenligningseksemplene (se tabell 1). De ifølge teknikkens stand kjente forholdsgregler til hindring av beleggdannelse på veggene ved suspensjonspolymerisasjon av vinylklorid er således ikke tilfredsstillende. De er enten mindre virksomme eller forbundet med altfor høye kostnader og dessuten bare anvendelige i begrenset grad. Ved endel av forholdsgreglene blir dessuten uønskede rester av fargestoffer og/eller tungmetallforbindelser tilbake i polymerisatet.

Disse ulemper ved teknikkens stand unngås ved en fremgangsmåte som er karakterisert ved at man til polymerisasjonssatsen setter 0,0005 - 0,05 vektprosent, regnet på de monomere, av hydrogenperoksyd, og at man opprettholder en pH-verdi på 7,5-8,5 hvis der arbeides i nærvær av hydrolyseømfintlige suspensjonsmidler under utelukkelse av ammoniakk. Fortrinnsvis tilsettes 0,001 til 0,01 vektprosent hydrogenperoksyd, regnet på de monomere. Også hvis der arbeides i nærvær av ikke hydrolyseømfintlige suspensjonsmidler, foretrekkes det å arbeide i basisk medium ved en pH-verdi på over 7,5.

Som spesielt hensiktsmessig har det vist seg å arbeide med et gramekvivalentforhold mellom basisk middel og hydrogenperoksyd på 1:0,05 - 1:0,25.

Ved en ytterligere foretrukket utførelsesform for fremgangsmåten ligger pH-verdien for polymerisasjonsblandingen under hele polymerisasjonsprosessen på mellom 8,0 og 12,5.

I en spesiell utførelsesform av fremgangsmåten tilsetter man kalsiumhydroksyd til polymerisasjonssatsen som basisk reagerende substans.

Ved utviklingen av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen måtte man overvinne en massiv fordom, da DE-OS 2 248 607 foreskriver at der ved suspensjonspolymerisasjon av vinylklorid må arbeides i nærvær av vannoppløselige reduksjonsmidler for å hindre veggavleiringer.

143274

Heller ikke den positive innvirkning av det basiske medium kunne forutses. Riktignok viser de eldre søknader DE-OS 1 946 474 og DE-OS 2 208 796 en tilsetning av basisk reagerende forbindelser, men i de senere søknader DE-OS 2 225 236 (side 5) og DE-OS 2 212 962 (se kravet) og US-PS 3 757 001 (se kravet) tilrådes overholdelse av en sur pH-verdi for å løse den samme oppgave.

Den positive virkning av kalsiumhydroksydet er også overraskende i lys av at det ovennevnte DE-OS 1 946 474 rapporterer økte veggavleiringer ved anvendelse av kalsiumhydroksyd (se side 6, linje 10 o.flg.).

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen tjener til fremstilling av homo- eller kopolymerisater av vinylklorid ved polymerisasjon av vinylklorid eller blandinger av vinylklorid og inntil 30 vektprosent kopolymeriserbare monomerer.

Som komonomerer kommer hovedsakelig på tale monoalkenisk umettede forbindelser som f.eks. vinylidenklorid eller vinylestere av rettkjedede eller forgrenede karbonsyrer med 2-20, fortrinnsvis 2-4 karbonatomer, som vinylacetat, vinylpropionat og vinylbutyrat, videre umettede syrer som f.eks. malein-, fumar-, itakon-, kroton-, akryl- og metakrylsyre samt disses mono- eller diestere med mono- eller dialkoholer med 1-10 karbonatomer, α -alkener som f.eks. eten, propen, isobuten og styren samt akrylnitril, men også flerumettede forbindelser.

Polymerisasjonen blir utført på vanlig måte i røretrykk-autoklaver ved temperaturer på 30-70°C, fortrinnsvis 40-60°C. Vanligvis arbeides der under monomerens egentrykk. Autoklavene er på vanlig måte utstyrt med røreinnretninger og strømningsforstyrre og eventuelt forbundet med en tilbakeløpskjøler.

Polymerisasjonen utføres i vandig suspensjon. Forholdet mellom monomer og vann er 1:1 - 1:3, fortrinnsvis 1,3:1 - 1:2. I løpet av polymerisasjonen kan der tilsettes både monomer og vann svarende til volumkontraksjonen.

Ved begynnelsen av en polymerisasjon uten tilsetning av basiske midler foreligger der som følge av beskaffenheten av de innførte stoffer et svakt surt medium hvis sure karakter vanligvis forsterker seg i løpet av polymerisasjonen som følge av avspaltning av små mengder HCl.

Som monomeroppløselige katalysatorer kan der anvendes organiske peroksyder som diacetyl-, acetylbenzoyl-, dibenzoyl-, dilauroyl- og 2,4-diklorbenzoylperoksyd, perestere som tert.-propylperacetat, tert.-butylperacetat, tert.-butylperoktoat, tert.-butylperneodekanoat og tert.-butylperpivalat, dialkylperoksydikarbonater som diisopropyl-, dietylheksyl-, dicykloheksyl-, dietylcykloheksyl- dicetyl- og di-tert.-butylcykloheksylperoksydikarbonat, azoforbindelser som azodiisomørsyredinitril, azobisdimetylvalerodinitril og endelig blandede anhydrider av organiske sulfopersyrer og karbonsyrer, f.eks. acetylcykloheksyl-sulfonylperoksyd.

I basisk medium unngås anvendelse av blandede anhydrider av organiske sulfopersyrer og karbonsyrer som katalysatorer, da polymerisasjonen alt for sterkt bremses, resp. satstiden (Laufzeit) økes som følge av den hydrolytiske spalting av forbindelsene.

Katalysatorene kan anvendes alene eller i blanding, idet man anvender vanlige mengder på 0,01-1 vektprosent, fortrinnsvis 0,01-0,3 vektprosent, regnet på de monomere.

Som suspensjonsmidler som ikke er hydrolyseømfintlige i basisk medium, må anses f.eks. cellulosederivater som cellulose-eter og -blandingsetere, f.eks. metyl-, hydroksyetyl-, hydroksypropyl-, metylhydroksypropyl- og karboksymetylcellulose, styren-maleinsyreanhydrid-kopolymerer, polyakrylsyrederivater, polyvinylpyrrolidon samt gelatin.

Eksempler på suspensjonsmidler som er hydrolyseømfintlige i basisk medium, og ved hvis anvendelse man skal gå frem i henhold til punkt b) ovenfor, er polyvinylalkoholer og delvis forsåpede polyvinylacetater.

Suspensjonsmidlene kan anvendes enten alene eller i blanding. De blir hyppig kombinert med emulgatorer (suspensjonshjelpemidler). Til dette formål kan der anvendes både anioniske og kationiske eller amfotere eller også ikke-ioniske emulgatorer.

Når der arbeides med suspensjonsmidler som er hydrolyseømfintlige i basisk medium, skal man gå frem som angitt i punkt b) og overholde en pH-verdi på 7,5-8,5. Til dette formål vil man til polymerisasjonssatsen sette basisk virkende buffersubstanser som NaHCO_3 , NH_4HCO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ eller Na_2HPO_4 alene eller i blandinger og i mengder på 0,005 - 0,5 vektprosent, regnet på de monomere.

Når der arbeides med suspensjonsmidler som ikke er hydrolyse-ømfintlige selv i basisk medium, er det ikke avgjørende å kontrollere pH-verdien omhyggelig. Man kan tåle de pH-verdier som vanligvis fås i en vandig suspensjon, men der fås langt bedre virkninger når der arbeides i basisk medium.

Baser som er egnet som tilsetning for oppnåelse av et basisk medium, er alkalihydroksyder og -oksyder som natriumhydroksyd, kaliumhydroksyd, litiumhydroksyd og natriumoksyd, jordalkali-hydroksyder og -oksyder som kaliumhydroksyd, bariumhydroksyd, magnesiumhydroksyd og kalsiumoksyd, samt hydroksyder av flerverdige metaller som aluminiumhydroksyd. Basene anvendes i mengder på 0,005 - 0,5 vektprosent, fortrinnsvis 0,01 - 0,1 vektprosent, regnet på de monomere. Man får på denne måte pH-verdier på 8-12,5, spesielt 10-12.

Anvendelsen av $\text{Ca}(\text{OH})_2$ som base kan anbefales som en spesiell utførelsesform i den forstand at den spesifikke elektriske motstand i de oppnådde sluttprodukter, selv ved tilsetninger på 0,1%, regnet på de monomere, bare endrer seg lite, mens tilsetningen av andre baser blant annet fører til produkter med redusert spesifikk elektrisk motstand.

Til videre forklaring av oppfinnelsen og det tekniske fremskritt som kan oppnås med denne, skal der i det følgende anføres endel eksempler og sammenligningseksempler.

Eksempel 1-22

En med skovlrører forsynt 40 liters edelstålautoklav ble fylt med 16 kg avsaltet vann, 10 kg vinylklorid, 10 g metylhydroksypropylcellulose, 5 g hydroksypropylcellulose, 3 g sorbitanmonolaurat, 12 g dilauroylperoksyd og 5 g dicetylperoksy-dikarbonat. Etter oppvarmning til 55°C ble der polymerisert ved et røreturtall på 200 omdreininger pr. minutt i 6 timer til en omsetning på 90%. I tilslutning til dette ble 3 ytterligere satser polymerisert uten rengjøring av autoklaven. Etter den fjerde polymerisasjonscyklus ble veggavleiringene fjernet fra autoklaven, tørket og veid. Herunder ble der skjelnet mellom avleiringer på veggen og avleiringer på rørreren. Det samme forsøk ble utført med de i tabell 1 angitte tilsetninger.

Som det fremgår av resultatene i tabell 1, fører tilsetningene av basiske forbindelser (i henhold til DT-OS 2 208 796) innenfor

visse pH-områder allerede til forbedringer i forhold til nullforsøket. Tilsetning av NaNO_2 (DE-OS 2 225 236) fører bare til reduksjon av rørerbelegget, mens veggbeleggene forblir upåvirket, og i tillegg må der tas med på kjøpet en forringelse av polymerisasjonshastigheten. En tilsetning av dikromat (DE-OS 2 044 259, krav 4) gir ved en konsentrasjon på 0,01% en god virkning, men polymerisatet blir sterkt gulfarget. Denne fremgangsmåte er således ikke anvendelig. Virkningen av $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, som er nær beslektet med hydrogenperoksyd som oksydasjonsmiddel, er ikke av særlig betydning og blir dessuten dårligere i alkalisk medium.

Tilsetning av H_2O_2 gir på helt overraskende måte en fremragende reduksjon av belegget på veggene og røreren ved tilsetninger i området fra en tusendedel til en hundrededels prosent, men også utenfor dette område (en tiendedel resp. en titusendedels prosent) foreligger der en merkbar virkning.

Hvis der i henhold til oppfinnelsen arbeides i nærvær av H_2O_2 og samtidig i basisk medium, må problemet med avleiringer på vegger og rører betraktes som løst.

Spesielt overbevisende fremgår den gunstige virkning av hydrogenperoksydtilsetningen når der samtidig arbeides i basisk medium, av det etterfølgende eksempel 24, som ikke bare viser virkningen av tilsetningen etter 4 satser som i tabell 1, men også viser virkningen etter tilsammen 100 satser. Som det fremgår av eksempelet, var der selv etter 100 satser overhodet intet belegg hverken på veggene eller på røreorganet.

Eksempel 23 (Sammenligningseksempel)

En med skovlrører og strømningsforstyrrer utstyrt 6 m^3 's edelstålautoklav ble fylt med 3300 kg avsaltet vann, 2450 kg vinylklorid, 2,45 kg metylhydroksypropylcellulose, 0,98 kg hydroksypropylcellulose, 0,98 kg sorbitanmonolaurat, 1,52 kg dilauroylperoksyd og 0,91 kg dicetylperoksydikarbonat. Etter oppvarmning til 58°C ble der polymerisert ved et røreturtall på 100 omdreininger pr. minutt i 7 timer til en omsetning på 86%. Etter tømming av kjelen kunne der på veggene og på anordningene i kjelen merkes et tynt polymerisatbelegg som bare delvis kunne fjernes ved spyling med trykkvann. Etter tilsammen 6 satser hadde veggavleiringene nådd et omfang som gjorde det nødvendig med en manuell rengjøring ved hjelp av sparkler.

Tabell 1

Eksempel nr.	Tilsetning 1		Tilsetning 2 Art	pH-verdi		Avleiringer i g Rører	Bemerkninger
	Art	%		Begynnelse	Slutt		
1	-	-	-	6,0	4,0	242	til sammenlign.
2	NaOH	0,1	-	12,0	12,0	38	til sammenlign.
3	Ca(OH) ₂	0,1	-	12,3	12,1	76	til sammenlign.
4	Mg(OH) ₂	0,1	-	10,2	9,7	16	til sammenlign.
5	NH ₄ HCO ₃	0,1	-	8,1	8,0	2	til sammenlign.
6	-	-	NaNO ₂	5,6	3,1	73	til sammenlign. fordoblet satstid
7	-	-	NaNO ₂	5,8	3,3	97	til sammenlign. fordoblet satstid
8	-	-	K ₂ Cr ₂ O ₇	5,8	4,3	138	til sammenlign. satsen gul
9	-	-	K ₂ Cr ₂ O ₇	6,8	3,6	3	til sammenlign. satsen sterk gul
10	-	-	K ₂ S ₂ O ₈	5,9	3,4	150	til sammenlign.
11	Ca(OH) ₂	0,1	K ₂ Cr ₂ O ₇	12,7	12,1	280	til sammenlign.
12	Ca(OH) ₂	0,1	K ₂ S ₂ O ₈	12,3	12,1	195	til sammenlign.
13	-	-	H ₂ O ₂	5,5	3,2	21	til sammenlign.
14	-	-	H ₂ O ₂	5,8	4,0	10	iflg. oppfinnelsen
15	-	-	H ₂ O ₂	6,2	4,1	16	iflg. oppfinnelsen
16	-	-	H ₂ O ₂	6,5	3,6	58	til sammenlign.

Tabell 1 (forts.)

Eksempel nr.	Tilsetning 1 Art	Tilsetning 1 %	Tilsetning 2 Art	Tilsetning 2 %	pH-verdi Begyn- nelse	pH-verdi Slutt	Avleiringer i Rører	Avleiringer i Vegg	Bemerkninger
17	NaOH	0,1	H ₂ O ₂	0,01	12,0	11,9	0	0	iflg. oppfinnelsen
18	Ca(OH) ₂	0,1	H ₂ O ₂	0,01	11,9	11,8	0	0	iflg. oppfinnelsen
19	Mg(OH) ₂	0,1	H ₂ O ₂	0,01	9,8	9,8	0	0	iflg. oppfinnelsen
20	NH ₄ HCO ₃	0,1	H ₂ O ₂	0,01	8,7	8,6	0	0	iflg. oppfinnelsen
21	NaOH	0,01	H ₂ O ₂	0,01	11,0	9,9	spor	spor	iflg. oppfinnelsen
22	NaOH	0,001	H ₂ O ₂	0,01	9,9	3,8	4	1	iflg. oppfinnelsen

143274

143274

Eksempel 24 (ifølge oppfinnelsen)

Man gikk frem som i eksempel 23, men 24,5 g H_2O_2 (regnet 100%ig) og 245 g $Ca(OH)_2$ ble tilsatt satsen. Etter polymerisasjonen og tømmingen av kjelen var alle overflatene av kjelen metallisk blanke. I tilslutning til den første sats ble der polymerisert ytterligere satser på samme måte. Etter tilsammen 100 satser var de overflater som var kommet i berøring med væske, fremdeles metallisk blanke. Bare i området for gassfasen hadde der dannet seg et belegg som bare kunne fjernes ved manuell rengjøring ved hjelp av sparkel.

Eksempel 25 (Sammenligningseksempel)

Man gikk frem som i eksempel 1, men der ble som suspensjonsmiddel tilsatt 35 g polyvinylalkohol (forsåpningstall 240, viskositet av en 4% vandig oppløsning ved 20°C 25 cP) og 35 g sitronsyre-dilaurylester samt 10 g laurylalkohol. Avsetningene etter 4 satser utgjorde 226 g på rørreren og 60 g på veggen.

Eksempler 26-28

Man gikk frem som i eksempel 25, men med de i tabell 2 angitte tilsetninger. Resultatene er angitt i tabell 2.

Eksempel 29

Man gikk frem som i eksempel 1, men istedenfor 5 g dicetylperoksydikarbonat ble der anvendt 1,3 g acetylcykloheksylsulfonylperoksyd. Resultatene er angitt i tabell 2.

Eksempel 30

Man gikk frem som i eksempel 29, men satsen fikk tilsatt hydrogenperoksyd i en mengde på 0,01 vektprosent, regnet på de monomere. Resultatene er angitt i tabell 2.

Tabell 2 viser at avleiringer på veggene kan unngås fullstendig og avleiringer på rørreren kan unngås i stor utstrekning ved anvendelse av det i basisk medium hydrolyseømfintlige suspensjonsmiddel polyvinylalkohol når der ifølge oppfinnelsen tilsettes H_2O_2 samtidig som der overholdes en pH-verdi på 8.

Anvendelse av acetylcykloheksylsulfonylperoksyd som katalysator bevirker, sammenlignet med perkarbonater, avleiringer i meget større utstrekning. Ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen blir imidlertid disse avleiringer nesten fullstendig unngått.

Tabell 2

Eksempel nr.	Tilsetninger Art Vekt-%	pH-verdi av den vandige fase Begyn- nelse	Slutt	Veggavleiringer etter 4 satser i g på rørreren på veggene	Bemerkninger
25	-	5,4	3,2	226	til sammenlign.
26	H ₂ O ₂	0,01	3,3	216	til sammenlign.
27	H ₂ O ₂	0,01	11,6	ca. 50% av polymeren forelå som avleiringer	til sammenlign.
	Ca(OH) ₂	0,1			
28	H ₂ O ₂	0,01	8,0	10	iflg. oppfinnelsen
	(NH ₄)HCO ₃	0,1			
29	-	5,8	3,6	126	til sammenlign.
30	H ₂ O ₂	0,01	3,5	12	iflg. oppfinnelsen

143274

I det følgende vil fordelene ved anvendelse av $\text{Ca}(\text{OH})_2$ som base bli belyst.

Ved polymerisering i alkalisk medium får man vanligvis produkter med dårligere elektriske verdier. Som vist ved prøver blir imidlertid endringer av de elektriske verdier i stor utstrekning unngått ved anvendelse av $\text{Ca}(\text{OH})_2$ som basisk middel.

Innvirkningen av $\text{Ca}(\text{OH})_2$ på den spesifikke elektriske motstand (målt på en pressplate på 100 x 100 x 1 mm etter 24 timers lagring ved 23°C og 50% relativ luftfuktighet) er:

Produkter oppnådd fra reaktor med 6 m³'s innhold:

Uten tilsetning	$85 \cdot 10^{13} \Omega \text{ cm}$
0,01% $\text{Ca}(\text{OH})_2$	$83 \cdot 10^{13} \Omega \text{ cm}$
0,01% $\text{Na}(\text{OH})$	$57 \cdot 10^{13} \Omega \text{ cm}$

Produkter oppnådd fra reaktor med 40 liters innhold:

Uten tilsetning	$65 \cdot 10^{13} \Omega \text{ cm}$
0,1% $\text{Ca}(\text{OH})_2$	$59 \cdot 10^{13} \Omega \text{ cm}$
0,1% $\text{Na}(\text{OH})$	$45 \cdot 10^{13} \Omega \text{ cm}$

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåte til fremstilling av polymerisater og kopolymerisater av vinylklorid ved polymerisering av vinylklorid eller blandinger av vinylklorid og kopolymeriserbare monomerer i vandig suspensjon ved 30-70°C i nærvær av suspensjonsmidler og monomeropløselige katalysatorer, k a r a k t e r i s e r t v e d at man til polymerisasjonssatsen setter 0,0005 - 0,05 vektprosent, regnet på de monomere, av hydrogenperoksyd, og at man opprettholder en pH-verdi på 7,5-8,5 hvis der arbeides i nærvær av hydrolyseømfintlige suspensjonsmidler under utelukkelse av ammoniakk.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at man til polymerisasjonssatsen setter 0,001 - 0,01 vektprosent, regnet på de monomere, av hydrogenperoksyd.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 eller 2, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at der arbeides i basisk medium ved en
pH-verdi på over 7,5 i nærvær av ikke hydrolyseømfintlige
suspensjonsmidler.
4. Fremgangsmåte som angitt i krav 3, k a r a k t e -
r i s e r t v e d at gramkvivalentforholdet mellom basisk
middel og hydrogenperoksyd er 1:0,05 - 1:0,25.
5. Fremgangsmåte som angitt i krav 3 eller 4, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at pH-verdien av polymerisasjons-
blandingen ligger på mellom 8,0 og 12,5 under hele polymerisasjons-
prosessen.
6. Fremgangsmåte som angitt i et av kravene 3-5, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at der som basisk middel anvendes
kalsiumhydroksyd.