



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (II) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 137239

(51) Int. Cl.² C 08 F 14/06

(21) Patentsøknad nr. 3540/71
(22) Inngitt 24.09.71
(23) Løpedag 24.09.71

(41) Alment tilgjengelig fra 28.03.72
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 17.10.77

(30) Prioritet begjært 25.09.70, Nederland, nr. 7014141

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte til polymerisering eller copolymerisering av vinylklorid i nærvær av ortho-substituert dibenzoylperoxyd som initiator.
(71)(73) Søker/Patenthaver KONINKLIJKE INDUSTRIEEL MAATSCHAPPIJ NOURY & VAN DER LANDE N.V.,
Brink 13,
Deventer,
Nederland.

(72) Oppfinner HANS JASPERS,
Diepenveen,
Nederland.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

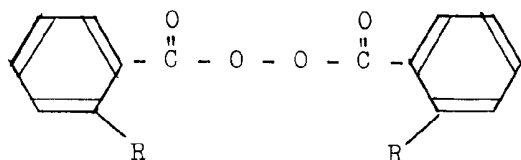
(56) Anførte publikasjoner Fransk patentnr. 1522043
US patent nr. 2419347 (260-92.8)

Den foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte til polymerisering eller copolymerisering av vinylklorid i nærvær av dibenzoylperoxyd som initiator.

Det er kjent at vinylklorid og monomere som lar seg copolymerisere med denne, kan polymeriseres i nærvær av en peroxydinitiator ved en temperatur i området 40 - 70°C. Denne polymerisasjon eller copolymerisasjon kan utføres som en suspensjon- eller massepolymerisasjon.

Copolymeriserbare monomere som kan benyttes innbefatter vinylacetat, vinylidenklorid, ethylen, propylen og vinylethere som f.eks. vinylcetyleter. Monomerblandingen som skal polymeriseres kan inneholde 0 - 20 % copolymeriserbare monomere. I den foreliggende beskrivelse må for enkelhets skyld uttrykket polymerisasjon innbefatte copolymerisasjon når dette er hensiktsmessig. Lauroylperoxyd benyttes ofte ved polymerisasjonen av vinylklorid. Imidlertid har dette peroxyd den ulempe at ved de temperaturområder som vanligvis anvendes, må relativt store mengder peroxyd benyttes for å oppnå polymerisasjonstider som er akseptable i praksis. Disse store mengder har den ulempe at de termiske egenskaper for sluttproduktet påvirkes i ugunstig retning. Ved polymerisasjonen av vinylklorid er der tidligere foreslått å benytte en kombinasjon av lauroylperoxyd med acetylcyclohexansulfonylperoxyd i den hensikt å forkorte polymerisasjonstiden. Imidlertid har denne kombinasjon ikke fullstendig oppfylt forventningene.

Foreliggende oppfinnelse angår følgende en fremgangsmåte til polymerisering eller copolymerisering av vinylklorid i nærvær av et ortho-substituert dibenzoylperoxyd som initiator, hvilken fremgangsmåte er kjennetegnet ved at polymerisasjonen utføres i masse eller suspensjon i nærvær av et peroxyd av den generelle formel:



som iniator, hvor R betegner en alkyl- eller en alkoxygruppe som har 1 - 6 carbonatomer, idet initiatoren anvendes i en mengde på 0,01 - 1,0 vekt%, beregnet på grunnlag av monomeren eller monomerblandingen.

Det har vist seg at peroxyder av den ovenfor angitte formel har større reaktivitet ved de beskrevne anvendelser enn lauroylperoxyd, og videre forløper polymerisasjonen eller copolymerisasjonen på en jevnere måte.

Bis-o-alkylbenzoylperoxyd og bis-o-alkoxybenzoylperoxyd som benyttes ifølge foreliggende oppfinnelse kan innarbeides som sådan i monomeren eller monomerblandingen. Disse kan også tilsettes i form av en oppløsning i toluen, et mykningsmiddel som f.eks. dibutylfthalat eller i lettbensin. Mengdene som benyttes er fortrinnsvis 0,025 - 0,5 vekt%, beregnet på grunnlag av monomeren eller monomerblandingen.

I tillegg til bis-benzoylperoxydene som benyttes ifølge foreliggende oppfinnelse, kan innarbeides i monomeren eller monomerblandingen peroxyddicarbonater som f.eks. diethylperoxydicarbonat, diisopropylperoxydicarbonat og bis(4-tert.-butylcyclohexyl)-peroxydicarbonat og også ikke-peroxydicarbonater, som f.eks. diisobutyrylperoxyd og acetylcyclohexansulfonylperoxyd. Peroxydene hvormed bis-o-alkylbenzoylperoxydene og bis-o-alkoxybenzoylperoxydene i henhold til den foreliggende oppfinnelse kan kombineres, kan tilsettes i en mengde på 0,01 - 0,1 vekt%, beregnet på grunnlag av monomeren.

De følgende eksempler illustrerer foreliggende oppfinnelse nærmere.

Eksempel 1

(a) 0,36 g polyvinylalkohol av typen "Elvanol 50-42", i 360 ml vann ble anbragt i en 1 liters autoklav. Deretter ble autoklaven utpumpet ved sug og deretter ble tilsatt 0,3 g bis-o-methylbenzoylperoxyd i 200 g vinylklorid. Den indre temperatur i autoklaven ble hevet til 55°C under omrøring. 7 1/2 time etter start av polymerisasjonen ble reaksjonen stoppet og overføringsgraden ble målt. 180 g polyvinylklorid ble oppnådd, tilsvarende en overføringsgrad på 90 %, beregnet på grunnlag av den opprinnelige mengde vinylklorid.

(b) Den ovenfor angitte polymerisasjon ble gjentatt ved å benytte 0,7 g lauroylperoxyd istedenfor 0,3 g bis-o-methylbenzoylperoxyd. 180 g polyvinylklorid ble oppnådd, hvilket tilsvarende en overføringsgrad på 90 %. Polymerisasjonens forløp er imidlertid mindre foretrukket, som diagrammet i den vedføyede tegning viser. Denne viser en grafisk fremstilling av prosentvis overføringsgrad avsatt mot tiden og det vil fremgå at initiatoren i henhold til den foreliggende oppfinnelse er mere effektiv, spesielt i den tidligste del av reaksjonen.

(c) Den ovenfor angitte polymerisasjon av vinylklorid ble gjentatt med temperaturer 50°C , 60°C og 65°C , ved å benytte som initiatoren både bis-o-methylbenzoylperoxyd og lauroylperoxyd. Mengdene initiatoren benyttet, polymerisasjonstiden og den målte overføringsgrad er angitt i tabell 1.

137239

4

TABELL 1

Peroxyd	vekt%	temp. °C	tid, timer	overførings- grad, %
bis-o-methylbenzoyl-lauroyl	0,2	50	9	85
	0,4	50	10	70
bis-o-methylbenzoyl-lauroyl	0,05	60	8,5	87
	0,1	60	9,5	86
bis-o-methylbenzoyl-lauroyl	0,05	65	6	85
	0,15	65	6,5	85

Eksempel 2

På analog måte med den som er beskrevet i eksempel 1 ble vinylklorid polymerisert med en kombinasjon av peroxyder bestående av bis-o-methylbenzoylperoxyd (b) og acetylcyclohexansulfonylperoxyd (a), en kombinasjon av lauroylperoxyd (l) og acetylcyclohexansulfonylperoxyd (a), en kombinasjon bestående av bis-o-methylbenzoylperoxyd (b) og bis(4-tert.-butylcyclohexyl)-peroxydicarbonat (c) og en kombinasjon bestående av lauroylperoxyd (l) og bis(4-tert.-butylcyclohexyl)-peroxydicarbonat (c). Mengdene av benyttet peroxyder, polymerisasjonstidene og overføringsgradene er angitt i tabell 2.

TABELL 2

kombinasjon av peroxyder	vekt%	temp. °C	tid, timer	Overførings- grad, %
b + a	0,1 + 0,02	50	8	88
l + a	0,2 + 0,02	50	9,5	88
l + a	0,1 + 0,02	50	13	87
b + c	0,025 + 0,02	61	12	85
l + c	0,05 + 0,02	61	12	75

Eksempel 3

60 g vinylklorid ble anbragt i en 200 ml's autoklav og deretter ble en kombinasjon av 0,06 g bis-o-methylbenzoylperoxyd og 0,012 g acetyl-cyclohexansulfonylperoxyd oppløst i 1 ml benzen tilsatt. Mens autoklaven roterte ble den indre temperatur hevet til 55° C. Polymerisasjonen ble stanset etter 6 timer. Etter

avkjøling ble autoklaven åpnet. Etter at den ureagerte monomer var fordampet ble oppnådd 53 g polyvinylklorid, hvilket tilsvarer en overføring av 88 % beregnet på grunnlag av den opprinnelige mengde vinylklorid.

Eksempel 4

0,36 g polyvinylalkohol, av typen "Elvanol 50-42", i 360 ml vann ble anbragt i en 1-liters autoklav. Deretter ble autoklaven utpumpet ved hjelp av sug og deretter ble tilsatt 30 g vinylacetat og deretter 170 g vinylklorid, hvori 0,3 g bis-o-methylbenzoylperoxyd var oppløst. Den indre temperatur av autoklaven ble hevet til 55° C under omrøring. Etter 8 timer ble copolymerisasjonen stanset. 188,5 g copolymerisat ble oppnådd, hvilket tilsvarer en overføringsgrad på 94,2 % beregnet på grunnlag av utgangsmonomer .

Eksempel 5

På analog måte som beskrevet i eksempel 4 ble en monomerblanding bestående av 50 g vinylklorid og 150 g vinylidenklorid polymerisert ved en temperatur på 50° C og en polymerisasjonstid på 48 timer, i nærvær av 1 g bis-o-methylbenzoylperoxyd. 140 g copolymerisat ble oppnådd, hvilket tilsvarer en overføringsgrad på 70 %, beregnet på grunnlag av utgangsmonomeren.

Et sammenlignende forsøk med 1 g lauroylperoxyd ga en overføringsgrad på 44 %.

Eksempel 6

0,36 g polyvinylklorid, av type "Elvanol 50-42", i 360 ml vann ble anbragt i en 1-liters autoklav. Løsningens pH-verdi ble justert til 10. Deretter ble autoklaven utpumpet ved hjelp av sug og deretter ble tilsatt 0,073 g bis-o-methoxybenzoylperoxyd i 200 g vinylklorid. Den indre temperatur av autoklaven ble hevet til 55° C under omrøring. 8 timer etter start av polymerisasjonen ble reaksjonen stanset og deretter ble overføringsgraden målt. 170 g polyvinylklorid ble oppnådd, hvilket tilsvarer en overføringsgrad på 85 %, beregnet på grunnlag av den opprinnelige vinylkloridmengde.

Eksempel 7

På analog måte som beskrevet i eksempel 6 ble vinylklorid polymerisert med en kombinasjon av peroxyder bestående av

137239

6

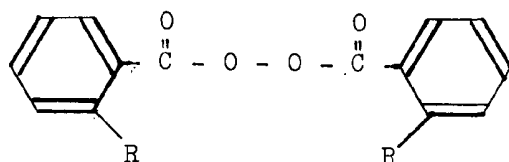
bis-o-methoxybenzoylperoxyd (d) og bis-o-methylbenzoylperoxyd (b) i forskjellige forhold og ved forskjellige temperaturer. Mengdene av de benyttede initiatorer, polymerisasjonstidene og de målte overføringsgrader er angitt i tabell 3.

TABELL 3

kombinasjon av peroxyder	vekt%	temp. °C	tid, timer	overførings- grad, %
b + d	0,025 + 0,015	60	12	87
b + d	0,02 + 0,018	60	8	85
b + d	0,03 + 0,036	50	8	85
b + d	0,06 + 0,015	50	12	85

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte til polymerisering eller copolymerisering av vinylklorid i nærvær av et ortho-substituert dibenzoylperoxyd som initiator, k a r a k t e r i s e r t ved at polymeriseringen utføres i masse eller suspensjon i nærvær av et peroxyd av den generelle formel:

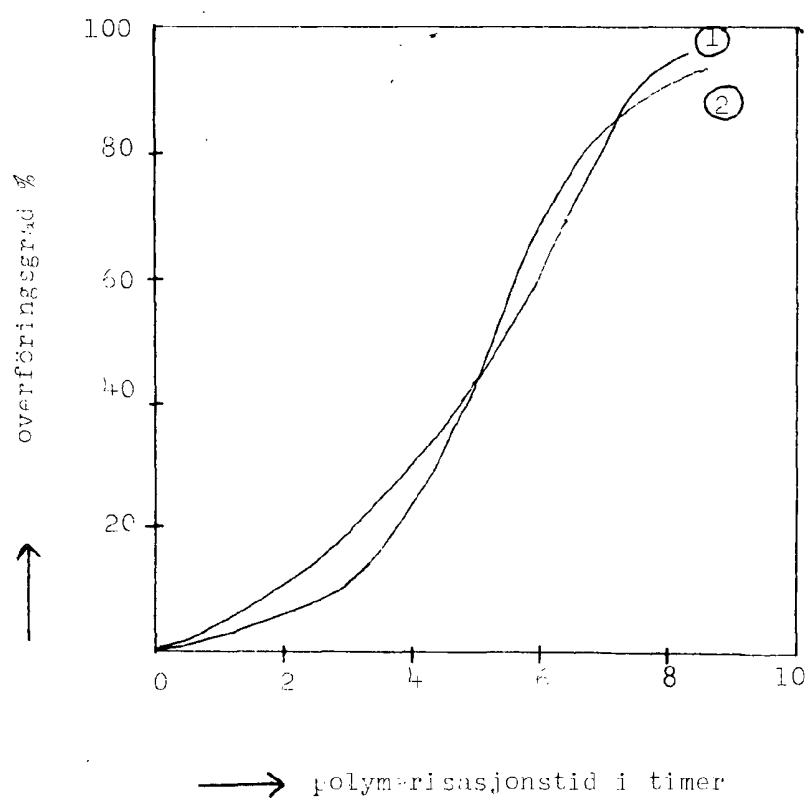


som iniator, hvor R betegner en alkyl- eller en alkoxygruppe som har 1 - 6 carbonatomer, idet initiatoren anvendes i en mengde på 0,01 - 1,0 vekt%, beregnet på grunnlag av monomeren eller monomerblandingen.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at peroxydene som angitt i krav 1 benyttes i kombinasjon med hverandre eller med andre peroxyder som er istand til å polymerisere eller copolymerisere vinylklorid i en mengde på 0,01 - 0,1 vekt%, beregnet på grunnlag av monomeren eller monomerblandingen.

137239

Fig. 1



① 0,15 vekt% bis-o-m-thylbenzoylperoxyd

② 0,35 vekt% lauroylperoxyd

polymerisasjonstemperatur 55°C.